

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 1 月 17 日 (17.01.2002)

PCT

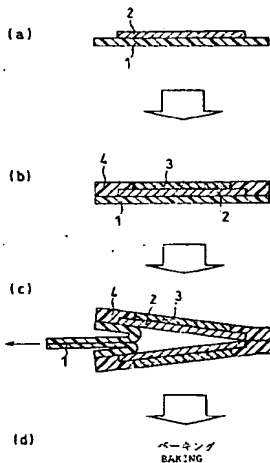
(10) 国際公開番号
WO 02/05372 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 8/02, 8/10, 4/88 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/05865
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 5 日 (05.07.2001) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 誠 (UCHIDA, Makoto) [JP/JP]; 〒573-1145 大阪府枚方市黄金野2-16-2 Osaka (JP). 新倉 順二 (NIKURA, Junji) [JP/JP]; 〒573-0157 大阪府枚方市藤阪元町2-27-15 Osaka (JP). 行天 久朗 (GYOTEN, Hisaaki) [JP/JP]; 〒575-0013 大阪府四条畷市田原台3-10-2 Osaka (JP). 武部 安男 (TAKEBE, Yasuo) [JP/JP]; 〒611-0002 京都府宇治市木幡東中16-2 Kyoto (JP). 羽藤 一仁 (HATOH, Kazuhito) [JP/JP]; 〒536-0015 大阪府大阪市城東区
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-204715 2000 年 7 月 6 日 (06.07.2000) JP
特願2000-204717 2000 年 7 月 6 日 (06.07.2000) JP

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ELECTROLYTE FILM-ELECTRODE JOINT

(54) 発明の名称: 電解質膜電極接合体の製造方法



(57) Abstract: A method for efficiently producing an electrolyte film-electrode joint having an excellent interlayer joint strength by consecutively or simultaneously executing the steps of forming an electrolyte layer by ejecting an electrolyte ink and forming a catalyst layer on the electrolyte layer by ejecting a catalyst layer ink.

(57) 要約:

WO 02/05372 A1

各層間の接合強度などに優れる電解質膜電極接合体を効率よく製造することができるように、電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程と、触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程とを、連続してまたは同時に行なう電解質膜電極接合体の製造方法を提供する。



新喜多 1-2-7-2610 Osaka (JP). 保坂正人 (HOSAKA, Masato) [JP/JP]; 〒530-0043 大阪府大阪市北区天満 1-19-15-901 Osaka (JP). 神原輝壽 (KANBARA, Teruhisa) [JP/JP]; 〒563-0021 大阪府池田市畑 1-8-13 Osaka (JP).

(74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪府中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(19)日本国特許庁 (J P)

再公表特許 (A 1)

(11)国際公開番号

W O 0 2 / 0 0 5 3 7 2

発行日 平成15年 8月26日 (2003. 8. 26)

(43)国際公開日 平成14年 1月17日 (2002. 1. 17)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

E

4/88

4/88

P

C

8/10

8/10

K

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 70 頁)

出願番号 特願2002-509126(P2002-509126)
 (21)国際出願番号 PCT/J P 0 1 / 0 5 8 6 5
 (22)国際出願日 平成13年 7月 5日 (2001. 7. 5)
 (31)優先権主張番号 特願2000-204715(P2000-204715)
 (32)優先日 平成12年 7月 6日 (2000. 7. 6)
 (33)優先権主張国 日本 (J P)
 (31)優先権主張番号 特願2000-204717(P2000-204717)
 (32)優先日 平成12年 7月 6日 (2000. 7. 6)
 (33)優先権主張国 日本 (J P)
 (81)指定国 EP (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E, T R), C N, J P, K R, U S

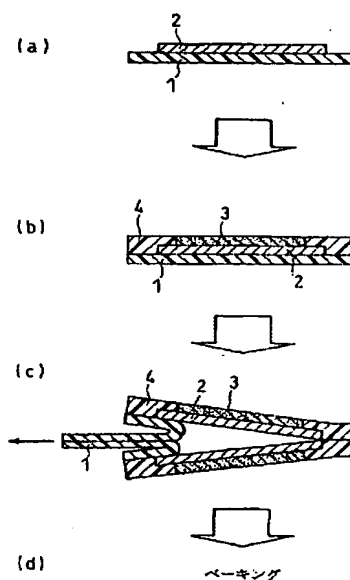
(71)出願人 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (72)発明者 内田 誠
 大阪府枚方市黄金野 2-16-2
 (72)発明者 新倉 順二
 大阪府枚方市藤阪元町 2-27-15
 (72)発明者 行天 久朗
 大阪府四条畷市田原台 3-10-2
 (72)発明者 武部 安男
 京都府宇治市木幡東中16-2
 (74)代理人 弁理士 石井 和郎 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電解質膜電極接合体の製造方法

(57)【要約】

各層間の接合強度などに優れる電解質膜電極接合体を効率よく製造することができるように、電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程と、触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程とを、連続してまたは同時に行なう電解質膜電極接合体の製造方法を提供する。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電極層を具備する電解質膜電極接合体の製造方法であって、

(1) 水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を有する電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程、
(2) 触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程、ならびに (3) 前記触媒層上に拡散層を形成する工程を含み、少なくとも前記工程 (1) および前記工程 (2) を連続して、または同時に行なうことを特徴とする電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項 2】 前記工程 (1) および前記工程 (2) を連続して、または同時に行なって、前記電解質インクおよび前記触媒層インクを多層状に吐出および塗布することを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項 3】 前記電解質インクおよび前記触媒層インクを同時にスリット状吐出口から多層状に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に前記基材を進行させることを特徴とする請求の範囲第 2 項記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項 4】 前記工程 (3) が、前記触媒層上に拡散層インクを吐出させて拡散層を形成する工程であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれかに記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項 5】 前記電解質インク、前記触媒層インクおよび前記拡散層インクを同時にスリット状吐出口から多層状に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に前記基材の進行させることを特徴とする請求の範囲第 4 項記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項 6】 前記工程 (3) が、前記触媒層上に熱間圧縮により拡散層を形成する工程であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 4 項のいずれかに記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項 7】 前記工程 (2) で得た電解質膜と触媒層との接合体を 100℃以上の温度でベーキングする工程を含む請求の範囲第 1 項～第 6 項のいずれかに記

(3)

載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項 8】 水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電極層を含む電解質膜電極接合体の製造方法であって、

(a) 電解質層を構成する基材上に水素イオン伝導性高分子電解質を含む触媒層を形成する工程、および (b) 工程 (a) で得た電解質膜と触媒層との接合体に、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の溶融液を含浸させる工程を含む電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項 9】 前記工程 (b) の後、前記基材と前記触媒層との接合体を 100℃以上の温度でベーキングする工程を含む請求の範囲第 8 項記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

(4)

【発明の詳細な説明】**技術分野**

本発明は、主として水素と酸素とを反応させて発電を行う高分子電解質型燃料電池に用いられる電解質膜電極接合体の製造方法に関する。

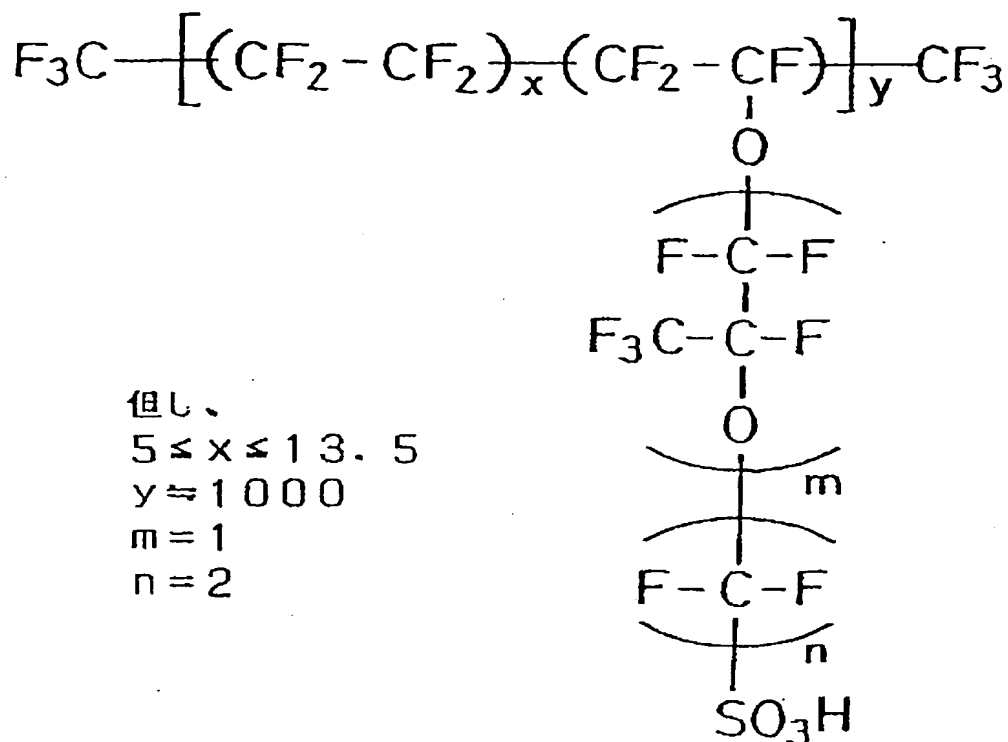
背景技術

高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気などの酸素を含有する酸化剤ガスとを、電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生するものである。

図 1 に高分子電解質型燃料電池の構成要素である電解質膜電極接合体 (MEA) の概略断面図を示す。図 1 に示すように、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜 11 の両面に、触媒層 12 が形成される。触媒層 12 は、貴金属系の触媒を担持した導電性のカーボン粉末に、水素イオン伝導性高分子電解質を混合して得られる混合物で形成される。つぎに、この触媒層 12 の外側に、燃料ガスの通気性および電子伝導性を併せ持つガス拡散層 13 を形成する。このガス拡散層 13 としては、例えば撥水处理を施した導電性のカーボンペーパーを用いる。この触媒層 12 とガス拡散層 13 とで電極 14 を構成する。

供給する燃料ガスおよび酸化剤ガスが燃料電池の外にリークしたり、これらのガスが互いに混合しないように、電極 14 の周囲には高分子電解質膜を挟む態様でガスケットなどのシール材が配置される。このシール材は、あらかじめ電極 14 および高分子電解質膜 11 と一体化して組み立てる。こうして電極 14 および高分子電解質膜 11 が MEA 15 を構成する。現在、高分子電解質膜 11 としては、式 (1) :

(5)



で表される構造を有するパーフルオロカーボンスルホン酸が一般的に使用される。

図2に、図1に示すMEA15を用いた単電池の概略断面図を示す。図2に示すように、MEA15の外側に、これを機械的に固定するための導電性のセパレータ板21を配置する。セパレータ板21のMEA15と接触する部分には、電極14にガスを供給し、生成ガスおよび余剰ガスを運ぶためのガス流路22が形成される。ガス流路22は別部材としてセパレータ板21に設置することもできるが、セパレータ板21の表面に溝を設けてガス流路22を形成するのが一般的である。

このように、一対のセパレータ板21でMEA15を固定することによって単電池23が得られる。そして、片側のガス流路22に燃料ガスを供給し、他方のガス流路22に酸化剤ガスを供給することで、0.8V程度の起電力を発生させることができる。

しかし、通常、燃料電池を電源として使うとき、数ボルトから数百ボルトの電圧を必要とする。このため、実際には、必要な個数の単電池23を直列に連結する。このとき、セパレータ板21の裏表の両面にガス流路22を形成し、セパレ

(6)

ータ板／MEA／セパレータ板／MEAの順序でセパレータ板およびMEAを繰り返し積層する。

ガス流路22に燃料ガスまたは酸化剤ガスを供給するためには、ガスを供給する配管をセパレータ板21の枚数に相当する数に分岐し、その分岐先をガス流路22に連通させる配管部が必要である。この配管部をマニホールドと呼ぶ。ガスの供給配管をセパレータ板に直接連通させるマニホールドを外部マニホールドと呼ぶ。一方、マニホールドには、より簡単な構造を有する内部マニホールドがある。内部マニホールドは、ガス流路を形成したセパレータ板の面内に貫通孔を設け、ガス流路の出入り口をこの孔につなげ、この孔に直接ガスを供給する形態を有する。

燃料電池は運転中に熱を発生する。燃料電池を良好な温度状態に維持するために、冷却水などを流通させることによって燃料電池を冷却する必要がある。通常、単電池1～3個毎に、冷却水を流す冷却部をセパレータ板とセパレータ板との間に挿入する。実際には、セパレータ板の背面（ガス拡散層と接しない面）に冷却水用流路を設けて冷却部を形成する場合が多い。

上述のセパレータ板21の表面の構造を概略的に示す平面図を図3に示し、セパレータ板21の裏面の構造を概略的に示す平面図を図4に示す。図3に示すようにセパレータ板21の表面には、燃料ガスまたは酸化剤ガス用の流路が形成され、図4に示すようにセパレータ板21の裏面には、冷却水を循環させるための流路が形成される。

図3において、燃料ガスは孔31aから注入され、孔31bから排出される。一方、酸化剤ガスは孔32aから注入され、孔32bから排出される。孔33aから冷却水が注入され、孔33bから冷却水が排出される。孔31aから注入された燃料ガスは、ガス流路を構成する凹部34を通じて、蛇行しながら孔31bへと導かれる。また、凹部34とともに凸部35がガス流路を構成する。燃料ガス、酸化剤ガスおよび冷却水はシール材36によってシールされている。

高分子電解質型燃料電池に用いるセパレータ板は、高い導電性と燃料ガスに対する気密性とを有することが必要であり、さらに水素と酸素との間の酸化還元反応に対する高い耐食性、すなわち耐酸性を有することも必要である。

(7)

そのため、従来のセパレータ板は、グラッシーカーボン製の板の表面に切削加工でガス流路を形成する方法、または、ガス流路溝を形成したプレス金型にバインダーおよび膨張黒鉛粉末を充填し、プレス加工した後、加熱する方法により作製していた。

また、近年、従来より使用されているカーボン材料に代えて、ステンレスなどの金属板をセパレータ板の材料に用いる試みが行われている。しかし、金属板を用いたセパレータ板は、高温で酸化性の雰囲気曝されるため、長期間使用すると腐食したり溶解したりすることがある。金属板が腐食すると、腐食部分の電気抵抗が増大し、電池の出力が低下するという問題が生じる。

また、金属板が溶解すると、溶解した金属イオンが高分子電解質中に拡散し、高分子電解質のイオン交換サイトにトラップされ、結果的に高分子電解質自身のイオン伝導性が低下する。このような劣化を避けるため、金属板の表面に、ある程度の厚さで金をメッキすることが通例であった。

さらに、エポキシ樹脂および金属粉を混合して得られる導電性樹脂でセパレータ板を作製することも検討されている。

以上のようなMEA、セパレータ板および冷却部を交互に重ねていき、単電池を10～200個積層し、集電板と絶縁板を介して、端板で前記積層体を挟む。

そして、締結ボルトで端板、集電板、絶縁板および積層体を固定して燃料電池スタックを得る。

図5は、ここでいう燃料電池スタックの概略斜視図である。図5に示す燃料電池スタックにおいては、必要な数の単電池41が積層されて積層体を構成し、2枚の端板42の間に積層体を挟んで、複数の締結ボルト43で締め上げる。ここで、端板42には、酸化剤ガスを注入するための孔44a、燃料ガスを注入するための孔45aおよび冷却水を注入するための孔46aが設けられている。一方、酸化剤ガスを排出するための孔44b、燃料ガスを排出するための孔45bおよび冷却水を排出するための孔46bも設けられている。

しかし、従来のMEAにおいて、パーフルオロカーボンスルホン酸からなる電解質膜が、あまり薄くなりすぎるとその機械的強度が低くなり、MEAの作製時または電池運転中に電解質膜が破断したり、電解質膜にピンホールが生じるこ

(8)

とが多かった。したがって、電解質膜の厚さの下限は約20～30 μ mであった。さらに薄い電解質膜の機械的強度を、補強メッシュまたは補強芯材などで補強および維持する工夫も試みられているが、この場合、電解質膜のイオン伝導性の低下およびコストアップなどが問題となる。さらに、電解質膜と触媒層の界面で、ボイドが発生したり、両者が互いに剥離し易くなるなど、性能および耐久性の両面で問題があった。

また、近年、燃料電池のMEAの量産性の向上と触媒層および拡散層などの薄膜化により、ガス拡散能および水素イオン伝導性を向上させるために、触媒層インクとそれ以外の機能性（例えば、拡散性）を有するインクとをテープ状の基材上に多層状に塗布する方法が提案されている。触媒層インクおよびその他の少なくとも1種のインクを基材上に多層状に塗布するためには以下のような方法が採られている。例えば、まず、触媒層インクを基材上に塗布して乾燥させて触媒層を形成する。同様にして、第2のインクを前記触媒層に重ねて塗布して乾燥させ、第2の層を形成する。そして、さらに別の第3のインクを前記第2の層に重ねて塗布して乾燥させ、第3の層を形成する。そうして、続いて粘着剤を前記第3の層上に重ねて塗布して乾燥させることで、触媒層、第2の層および第3の層を固定する。

しかし、このような従来技術には、つぎのような問題がある。すなわち、触媒層インクおよびその他のインクを個別に塗布し乾燥させるため、前記製造方法は塗布効率に劣る。特に、塗布するインクの種類および層の数が増加するにしたがって、塗布工程が増加するという問題がある。また、触媒層およびその他の層を順に個別に形成するため、各層の界面が明確に分離し、各層を互いに十分に密着させることが困難である。

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、簡易かつ容易に複数種のインクを多層状に効率良く塗布することのできる燃料電池の電解質膜電極接合体(MEA)の製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電極層を具備する電

(9)

解質膜電極接合体の製造方法であって、(1) 水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を有する電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程、(2) 触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程、ならびに(3) 前記触媒層上に拡散層を形成する工程を含み、少なくとも前記工程(1)および前記工程(2)を連続して、または同時に行なうことを特徴とする電解質膜電極接合体の製造方法に関する。

前記製造方法においては、前記工程(1)および前記工程(2)を連続して、または同時に行なって、前記電解質インクおよび前記触媒層インクを多層状に吐出および塗布するのが有効である。

特に、前記電解質インクおよび前記触媒層インクを同時にスリット状吐出口から多層状に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に前記基材を進行させるのが有効である。

また、前記工程(3)が、前記触媒層上に拡散層インクを吐出させて拡散層を形成する工程であるのが有効である。

この場合、前記電解質インク、前記触媒層インクおよび前記拡散層インクを同時にスリット状吐出口から多層状に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に前記基材を進行させるのが有効である。これによれば、前記工程(1)～(3)を同時に行うことができる。

また、前記工程(3)が、前記触媒層上に熱間圧縮により拡散層を形成する工程であるのが有効である。

さらに、前記製造方法は、前記工程(2)で得た電解質膜と触媒層との接合体を100℃以上の温度でベーキングする工程を含むのが有効である。

さらにまた、本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電極層を含む電解質膜電極接合体の製造方法であって、

(a) 電解質層を構成する基材上に水素イオン伝導性高分子電解質を含む触媒層を形成する工程、および(b) 工程(a)で得た電解質膜と触媒層との接合体に、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を含浸させる工程を含む電解質膜電極接合体の製造方

(10)

法にも関する。

この製造方法は、前記工程（b）の後、前記基材と前記触媒層との接合体を100℃以上の温度でベーキングする工程を含むのが有効である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電極層を具備する電解質膜電極接合体（MEA）の製造方法であって、

（1）水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を有する電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程、
（2）触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程、ならびに（3）前記触媒層上に拡散層を形成する工程を含み、少なくとも前記工程（1）および前記工程（2）を連続して、または同時に行なうことを特徴とする電解質膜電極接合体の製造方法に関する。

すなわち、本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質層と前記電解質層の両面に触媒層を挟んでそれぞれ対向して配された一対の前記触媒層を有する電極層とを含むMEA、前記電極層にガスを供給排出する手段、および前記MEAから電流を取り出す手段を少なくとも備えた高分子電解質型燃料電池の製造方法であって、前記水素イオン伝導性高分子電解質層を、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液のキャスト製膜で形成し、前記触媒層を前記触媒層の構成材料を含有する液体のキャスト製膜で形成し、かつ前記触媒層のキャスト製膜と前記水素イオン伝導性高分子電解質層のキャスト製膜とを連続して行うことを特徴とする高分子電解質型燃料電池の製造方法に関する。

また、前記製造方法においては、前記電解質インクおよび前記触媒層インクの吐出方向が、前記基材の進行方向と直交しているのが有効である。

さらに、前記工程（1）および前記工程（2）を連続して、または同時に行なって、前記電解質インクおよび前記触媒層インクを多層状に吐出および塗布するのが有効である。

特に、前記電解質インクおよび前記触媒層インクをスリット状吐出口から多層

(11)

状に同時に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に前記基材を進行させるのが好ましい。

すなわち、本発明の製造方法は、例えば触媒金属、炭素微粉末および高分子電解質を含む触媒層インクと少なくとも1種のその他のインクを基材上に多層状に塗布する工程を有し、前記触媒層インクと前記その他のインクを吐出するスリット状吐出口を、前記吐出口の長手方向が前記基材の進行方向に対して直交する向きに配置し、注入した前記触媒インクおよび前記その他のインクを前記吐出口から多層状に吐出させ、前記基材上に前記触媒層インクと前記その他のインクとを多層状に塗布することを特徴とする。

換言すると、例えば塗布装置のノズルの内部に注入される少なくとも2種のインクが互いに層を形成してノズル内を移動し、前記ノズルの先端のスリット状吐出口（開口部）から少なくとも2種のインクがそのまま積層されて吐出される。そして、スリット状吐出口の長手方向に平行に各インクの層が積層されて吐出される場合、スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に、前記インクが塗布される基材を進行させるのが好ましい。なお、この点は、後述する実施例において詳述する。

ここでいうその他のインクとは、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を有する電解質インク、およびMEAの電極のガス拡散層を構成する拡散層インクなどのことをいう。

このとき、前記塗布装置に前記触媒インクおよび少なくとも1種のその他のインクを注入するための注入口を、塗布装置にインクを注入する方向と前記ノズルにインクを注入する方向が互いに直交するように配置する。そして、塗布装置の注入口および／またはノズルへの注入口（内部注入口）に2種以上の前記インクを一例に並べて注入し、注入した前記インクを前記吐出口から多層状に吐出させて、基材上に触媒層とその他のインクからなる層を形成するのが好ましい。

より具体的には、本発明において用いる塗布装置には、単一のノズルを有する塗布ヘッド複数個または複数本のノズルを有する単一の塗布ヘッドを設けて、2種以上のインクをノズルの吐出口から吐出し、多層状に塗布を行うのが好ましい。このような装置を用いれば、各層を個別に形成する必要がなく、大幅に工程を

(12)

簡略化することができる。

詳細は後述するが、特に、一列状に並べられた状態でノズルに注入された２種以上のインクを、その並んだ順を保持しながら、ノズルへの内部注入口とほぼ直角に捩じられた位置関係にある吐出口へ向かって塗布装置内を流すとともに、流れるこれらインク全体の断面形状を、吐出口の形状に変化させる。吐出口にまで流れてきた２種以上のインクは、その吐出口から多層に積み重なった状態で吐出される。この多層状の２種以上のインクによって、基材に多層塗布が施される。上述のような塗布ヘッドの一体化によって、設備コストを低減することができる。また、隣り合う層を構成するインクが微妙に混ざり合い、隣り合う層の接合界面が増大し、接触抵抗を低減させ、密着性を向上させることができる。

また、前記工程（３）において拡散層を形成する場合、前記触媒層上に拡散層インクを吐出させて拡散層を形成してもよく、または、前記触媒層上に熱間圧縮により拡散層を形成してもよい。特に後者においては、例えばカーボンペーパーなどのあらかじめ層状に成形された拡散層を用いればよい。

さらに、前記触媒層上に拡散層インクを吐出させて拡散層を形成する場合は、電解質インク、触媒層インクおよび拡散層インクを用いて、前記工程（ａ）～（ｃ）を連続して、または同時に行うことができ、電解質層、触媒層および拡散層を多層状に形成することができる。

すなわち、インクの一つに高分子電解質層用のインクを用いれば、高分子電解質膜の形成工程もMEAの形成工程に一体化することができる。これによれば、高分子電解質膜の作製に必要な高分子電解質膜の強度および特別な工程が必要なく、大幅に工程を簡略化することができる。

ただし、前記基材としてあらかじめ成形された高分子電解質膜を用いれば、その電解質膜の片面または両面に、少なくとも触媒層インクおよび拡散層インクを直接に多層状に塗布してMEAを作製することもできる。

一方、本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電極層を含む電解質膜電極接合体の製造方法であって、（ａ）電解質層を構成する基材上に水素イオン伝導性高分子電解質を含む触媒層を形成する工程、および（ｂ）工程

(13)

(a) で得た電解質膜と触媒層との接合体に、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を含浸させる工程を含む電解質膜電極接合体の製造方法にも関する。

この製造方法は、前記工程 (b) の後、前記基材と前記触媒層との接合体を 100°C 以上の温度でベーキングする工程を含むのが有効である。

以下に、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらのみに限定されるものではない。

実施例 1

図 6 の (a) に示すように、P F S I (パーフルオロカーボンスルフォネートアイオノマー) の 10 重量% のアルコール溶液を、厚み 100 ミクロンの P E T (ポリエチレンテレフタレート) フィルム 1 上に塗布し、乾燥して、約 5 ミクロンのキャスト膜として電解質膜 2 を得た。この電解質膜 2 の厚みは P F S I のアルコール溶液の濃度や塗布条件を変えることによって平均 $2 \sim 35 \mu\text{m}$ の範囲で調整可能であった。また、この P E T フィルム 1 にはあらかじめフッ素系離型剤またはシリコン系離型剤を塗布しておいた。

触媒層はつぎのようにして作製した。比表面積 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ のアセチレンブラックに P t を 25 重量% 担持させた白金カーボン粉末 (P t / C 粉末) を用意し、これを P F S I のアルコール溶液と混合して触媒層インクを調製した。このとき P F S I とカーボンの重量がほぼ同じになるようにした。

図 6 の (b) に示すように P E T フィルム 1 上の電解質膜 2 ($5 \mu\text{m}$ 以下) の中央部分に、触媒層インクを用いてキャスト製膜を行った。乾燥後の触媒層 3 の寸法は $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times \text{約 } 15 \mu\text{m}$ であり、P t の量は $0.3 \text{ mg}/\text{cm}^2$ とした。

こうして作製した P E T フィルム 1 - 電解質膜 2 - 触媒層 3 の複合体を触媒層 3 の周囲に 2 cm の電解質膜を残して切り取った。図 6 の (c) に示すように、切り取った 2 枚の P E T フィルム 1 - 電解質膜 2 - 触媒層 3 複合体から P E T フィルム 1 を剥がすと同時にそれぞれの電解質膜 2 側が接合するように貼り合わせた。それぞれの触媒層 3 の位置が互いに重なり合うようにし、触媒層 3 - 電解質膜 2 - 電解質膜 2 - 触媒層 3 複合体を得た (図示せず)。このとき、P E T フィ

(14)

ルム 1 を剥がしてから接合するまで、電解質膜 2 を破損しないような治具を用意した。

最後に、ガス拡散層となるカーボンペーパー（厚み $270\text{ }\mu\text{m}$ ）を触媒層 3 とほぼ同じ大きさに切り、前記触媒層 3－電解質膜 2－電解質膜 2－触媒層 3 複合体の両面からホットプレスした。ホットプレス時には、図 6 の（c）に示すように、同時にガス拡散層の周囲にガスシール材 4 を配して接合し、MEA を作製した。

ガスシール材としてはシリコーンゴムを用いた。完成したMEAを、 130°C の温度において、10 分間ベーキング（熱処理）した。ベーキング雰囲気を乾燥条件下および水蒸気共存下で検討した。ベーキング温度は $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ が適しており、ベーキング雰囲気には水蒸気を存在させるのが望ましいことがわかった。

以上のようなガスシール材 4 を最終のMEA化の工程で配する方法（a）の他に、基材であるPETフィルム 1 を剥がす前の段階でシール材を形成する方法（b）も試みた。さらに電解質膜をキャスト製膜した後に、まず周囲にシール材を成形し、その後で触媒層を形成する方法（c）も検討した。いずれの方法においても、得られた電池の性能に大きな差は認められなかった。

図 7 に、従来の電池、および上記（a）～（c）で得られたMEAを用いた単電池の $I-V$ 特性を示した。ここでは、単電池の燃料極に純水素ガスを、空気極に空気をそれぞれ供給し、電池温度を 75°C 、燃料ガス利用率（ U_f ）を 70% 、空気利用率（ U_o ）を 40% とした。燃料ガスを 65°C の温水に通して加湿し、空気は 60°C の温水に通して加湿した。上記従来の電池は、膜厚 $30\text{ }\mu\text{m}$ の市販の電解質膜を用いた他は上記（a）で得られたMEAを用いた単電池と同様にして作製した。図 7 から、本発明の電池の性能が改善されていることがわかった。また、供給した空気の露点を 30°C にしたときには、本実施例の電池は従来の電池に比べて電圧が 50 mV 高かった（電流密度が $0.7\text{ A}/\text{cm}^2$ のとき）。これは、電解質膜が薄くなった分、空気極側で生成した水が逆拡散によって燃料極側へ移動し易くなり、燃料極側の乾燥が抑制されるためであると推測された。

また、耐久性評価試験として、1 分間に 5 秒間だけ空気を過剰に流し、空気側

(15)

と水素側との間に差圧をつけるようなモードで燃料電池の連続運転試験を行った。従来の電池と同等の耐久性能を有し、500時間後の水素ガスのクロスリーク量も従来の電池と同じであった。

本実施例に用いた電池が、10 μ mの薄い電解質膜を用いているにもかかわらず、膜厚30 μ mの電解質膜を用いた従来の電池と同等なクロスリーク劣化性を示したことから、本発明の製造方法によれば膜の薄型化による機械強度の低下を補うことがわかった。

なお、本実施例では電解質膜のキャストにおいて、PFSAのアルコール溶液を用いたが、PFSAまたはその前駆体の熔融液を用いることも可能であった。

さらに、上記では、電解質膜をキャスト形成した後、触媒層を形成したが、つぎに、順序を逆にして触媒層を形成した後、電解質膜を形成する方法を試みた。すなわち、PETフィルムの上にまず触媒層をキャスト製膜した後、電解質膜をキャスト製膜し、さらに触媒層をキャスト製膜した。得られた触媒層－電解質膜－触媒層複合体の両面から、ガスシール材を電極部分の周囲に配し、ガス拡散層とともにホットプレスしてMEAを作製した。得られたMEAを用いた電池を試験した結果、前記(a)、(b)および(c)と比較してやや優れた結果が得られた。

本実施例のいずれの電池においても性能が改善されたのは、電解質膜の膜厚を薄くすることができたことに加えて、触媒層中の電解質と電解質膜との接合性が改善されたと考えられる。

したがって、ひとつの層をキャスト製膜により形成した後、ベーキングを行わずに、つぎの層を直接キャスト製膜により形成することが重要であった。

さらに、電池試験終了後の電池を解体および点検したところ、従来の電池のMEAの触媒層が剥がれ易かったのに対し、本発明の電池のMEAの各層は比較的強固に接合されていた。また、使用する電解質量も、電解質膜の厚みが5～10 μ mと薄くなった分だけ、少なくなっており、電解質膜の材料コストが削減できた。

実施例2

つぎに、電解質層を構成する基材である補強芯材シートとして膜厚約5 μ mの

(16)

延伸 P T F E 膜を用意した。これは、 $15\text{ }\mu\text{m}$ の延伸 P T F E 膜を 2 軸延伸することによって得た。

比表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$ のアセチレンブラックに P t を 25 重量%担持させた白金カーボン粉末 (P t / C 粉末) に適量のエチルアルコールを加え、得られた混合物を遊星ボールミルで攪拌し、電解質が入っていない触媒層インクを調製した。

前記の膜厚約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の延伸 P T F E 膜の両面の中央部分の $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ の領域にスクリーン印刷によって触媒層インクを印刷した。触媒層の脱落を抑えること、P t / C 粒子間の電氣的接触性を高めることを目的として、触媒層—基材—触媒層複合体をその表裏から加圧 ($5\text{ kgf}/\text{cm}^2$) した。なお、ここで、触媒層インクに 10 重量%程度の電解質を入れることによって触媒層の脱落を抑制できることがわかった。

前記触媒層の周囲にシリコーンゴムからなるシール材を射出成形によって形成した後、前記複合体を真空中で P F S I の 10 重量%アルコール—水系の溶液に含浸させた。P F S I を充分含浸させた後、遠心脱水機にかけて触媒層中に貯まっている余分な P F S I 溶液を取り除いた。前記複合体を乾燥させた後、真空含浸および脱水機処理を 3 回繰り返し、M E A を得た。

基材および触媒層の微細構造 (細孔径および表面接触角) によって決まる液体の含浸バランスにより、P F S I の溶液濃度、含浸条件および脱水機条件を調整することによって、中心部の基材部分には電解質が密に連続して詰まっており、触媒層には適度な微細孔が多数形成されていた。すなわち、前記基材は電解質層に転換していた。

実施例 1 と同様に 130°C の加湿条件下で前記 M E A をベーキングした後、この M E A を用いた電池を作製して試験を実施した。図 8 に、従来の電池および実施例 2 の電池の電圧の空気露点依存性 (電流密度 $0.7\text{ A}/\text{cm}^2$) を示した。従来の電池に比べて、露点の低い場合の電池性能が大幅に改善されていることがわかった。これは電解質膜の膜厚が約 $5\text{ }\mu\text{m}$ とさらに薄くなったことによって空気極側の生成水の燃料極側への逆拡散が促進されたためと考えられた。

実施例 2 では電解質膜部分を構成する補強芯材として延伸 P T F E 膜をそのま

(17)

ま用いたが、フッ酸または親水処理剤を用いて延伸P T F E膜の表面を親水化し、P F S Iを含む溶液の保持および含浸を促進させることもできた。また、補強芯材としては、延伸P T F E膜の他、耐食性セラミックスの短繊維など電氣的に非導電性で電解質に対して化学的に安定で、P F S Iを含む溶液を含浸する比表面積の大きい材料を用いることができる。

実施例3および4

図9は、本発明を実施するための多層塗布装置の概略構成を示す図である。基材101は、ガイドロール102、サポートロール103および104ならびにガイドロール105を通して連続的に供給され、後工程に導かれる。必要に応じ、例えば乾燥工程および転写工程などに導かれる。基材101は、インクをその状態で保持するものであり、例えば紙、布、ポロプロピレン(P P)、ポリエチレンテレフタレート(P E T)などの樹脂、または高分子電解質膜からなる。

サポートロール103および104の間においては、塗布ヘッド106が基材101の表面に押しつけられ、この押圧力の程度により、基材101の塗布部分における張力が設定される。この張力の設定は、塗布ヘッド106の背後から例えばスクリーねじ110によって塗布ヘッド106と基材101との距離を調整することにより行うことができる。

この塗布ヘッド106は、例えば2種のインクをそれぞれ供給する第1のノズル107および第2のノズル108を有する。なお、この実施例では2種のインクを用いる場合について説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、多層状に塗布するための複数のインクを、それらの種類の異同にかかわらず適用することができる。塗布ヘッド106は、フロントエッジ106A、センターエッジ106Bおよびバックエッジ106Cを有し、各エッジ間のスリット107および108に例えば触媒層インクおよび拡散層インクがそれぞれ供給される。

一方、図10は、触媒層インクおよび拡散層インクなどの各インクごとに塗布ヘッドを設置した塗布装置を示す図である。基材201は、ガイドロール202、サポートロール203、204および205、ならびにガイドロール206を通して連続的に供給され、後工程に導かれる。必要に応じ、例えば乾燥工程およ

(18)

び転写工程に導かれる。サポートロール203、204および205の間には、塗布ヘッド207および208が基材101の表面に押しつけられ、この押しつけ力の程度により、基材101の塗布部分における張力が設定される。各塗布ヘッドのスリット（ノズル）209および210にそれぞれ触媒層インクおよび拡散層インクが供給される。

上述した実施例3および4に係る塗布装置を用い、以下の条件によって、基材に多層塗布を施した結果、各層の境界面が良好な多層塗布を行うことができた。

正極用触媒層インク：ライオン（株）製の炭素微粉末であるケッチェンブラックEC上にPtを50重量%担持させた触媒、旭硝子（株）製のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーのエタノール溶液、および水10重量%からなる混合物。

正極用拡散層インク：電気化学工業（株）製のデンカブラック（アセチレンブラック）およびダイキン工業（株）製のルブロンLDW-40（PTFEディスパージョン、乾燥重量20重量%）からなる混合物。

負極用触媒層インク：ライオン（株）製の炭素微粉末であるケッチェンブラックEC上にPt触媒を40重量%およびRuを20重量%担持させた触媒、旭硝子（株）製のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーのエタノール溶液、および水10重量%からなる混合物。

負極用拡散層インク：電気化学工業（株）製のデンカブラック（アセチレンブラック）およびダイキン工業（株）製のルブロンLDW-40（PTFEディスパージョン、乾燥重量20重量%）からなる混合物。

実施例5

図11は、本発明を実施するために用いる多層塗布装置の構成を示す図である。この多層塗布装置は、多層塗布が施される基材303をその裏面を支持しながらを搬送するバックアップロール302、バックアップロール302に対向して配置される塗布ヘッド301、および塗布ヘッド301に例えば5種類のインクをそれぞれ供給する注入口311～315から構成される。なお、この実施例では5種類のインクを用いる場合について説明するが、上述のように、本発明はこれに限定されるものではない。

(19)

基材303は、実施例3および4で説明したものと同一であり、基材303の一端には、モーターなどの基材搬送機構が設けられており（図示せず）、この基材搬送機構の駆動により基材303は、図11中において矢印で示される方向に搬送される。なお、後述する塗布ヘッド301によって多層塗布が施された後、インクを保持した状態の基材303は、例えば乾燥工程および転写工程などに搬送される。

バックアップロール302は、ベアリング（図示せず）などにより回転することができ、基材303の搬送にともなう矢印方向に回転するとともに、基材303の塗布面と塗布ヘッド301が具備する吐出口309との間隔を一定に保持するように基材303の裏面を支持する。

塗布ヘッド301は、バックアップロール302と対向する面に設けられたスリット状の吐出口309の長手方向が基材303の進行方向に直交するように配置されており、内部注入口307から一列に並べて注入された5種類のインクを吐出口309から多層状に吐出して、基材301に多層状に塗布する。

この実施例に係る塗布ヘッド301の構造について説明する。この塗布ヘッド301は、基材303の進行方向に対して上流側に位置する上流側ダイ304、基材303の進行方向に対して下流側に位置する下流側ダイ305、およびこれらのダイを連結する連結部材306から構成されている。

連結部材306には、後述する各インク注入口311～315にそれぞれ連通する5本の供給管を一列に配列して連結するための連結部306aが形成されている。この連結部306aは、5本の供給管を連結および接続するために、5つの孔が一列に並べて形成されてる。

内部注入口307は、吐出口309とほぼ同じ面積を持つが、5種類のインクが注入されやすいように、少し幅広の長方形状である。さらに、内部注入口307から吐出口309までを連通する空間に流路308が形成されている。この流路308の構造を概念的に示した図を図12に示す。

図12に示すように、内部注入口307は、その長手方向がスリット状の吐出口309の長手方向と実質的に直交するように、吐出口309からほぼ直角に振じられた状態で配置される。そして、内部注入口307の短辺は吐出口309の

(20)

長辺につながり、内部注入口307の長辺が吐出口309の短辺につながるように、流路308が形成されている。さらに、流路308は、いずれの流路の断面積もほぼ同じになるように形成されている。つまり、内部注入口307の形状は、その断面積を変化させることなく、縦横比を変化させながら、吐出口309の形状にまで連続的に変化して続いている。

このように構成された塗布ヘッド301は、スリット状の吐出口309の長手方向が基材303の進行方向に直交するとともに、バックアップロール302に対向するように配置される。

第1～第5注入口311～315は、それぞれ異なる種類のインクを塗布ヘッド301に供給する。例えば、第1注入口311から供給するインクAは正極用拡散層インクであり、第2注入口312から供給するインクBは正極用触媒層インクである。また、第3注入口313から供給するインクCは電解質インクであり、第4注入口314から供給するインクDは負極用触媒層インクである。さらに、第5注入口315から供給されるインクEは負極用拡散層インクである。このようにして、各インク用注入口311～315は、目的に応じた機能性を備えた膜電極接合体を製造するために必要なインクを基材301に供給する。

各インク用注入口311～315から供給されるインクA～Eを塗布ヘッド301に送液するための供給管は、塗布ヘッド301の連結部材306の供給管用の連結部306aに連通および接続される。

以下、塗布ヘッド301を備えた多層塗布装置の一連の動作を説明する。各インク用の注入口311～315は、例えばエアによって内部注入口307に続く供給管にインクA～Eを供給する。これらの供給管から送られてきたインクA～Eは、塗布ヘッド301の連結部材306に供給される。連結部材306の連結部306aにおいては、供給管が一行に並んでいるため、この連結部306aから内部注入口307に注入されるインクA～Eは、内部注入口307の長手方向に並んだ状態で注入される（図12）。さらに供給されてくるインクA～Eの供給圧力によって、インクA～Eは、流路308内を流れて吐出口309から吐出される。このとき、インクA～Eは、内部注入口307に注入される際に並べられた順番、すなわちスリット状の吐出口309の長手方向に平行における多層構

(21)

造を保持し、その断面形状を流路 308 の断面形状に合わせて変化させて、吐出口 309 にまで到達する。このとき流路 308 内を流れるインク A～E の層構造の様子を図 12 に示す。

図 12 に示すように、内部注入口 307 おけるインク A～E の断面 320 では、内部注入口 307 の長辺方向に一系列に並んでいる。内部注入口 307 から吐出口 309 側に進んだ位置の断面 321 は、インク A～E の層構造が保持されたまま、その流路 308 の流路断面形状に合わせて変化している。このとき、各インク A～E からなる層の断面形状が、各々同じような比率で変化している。断面 322 では、各インク A～E からなる層の断面形状が長方形状になり始めている。さらに吐出口 309 に近い部分の断面 323 においては、インク A～E からなる層の断面形状が、断面 322 を 90° 回転させたような形状になっている。断面 324 では、インク A～E の各層が薄く積み重なった状態になっている。吐出口 309 の断面 325 は、インク A～E の各層は、基材 303 上に形成される各層の厚みに対応した厚みを有しつつ積層された状態になっている。

吐出口 309 は、上述した断面 325 の状態となった多層状のインク A～E を、図 12 の矢印の方向、すなわち前記スリット状の吐出口 309 の長手方向に直交する方向に進行する基材 303 に向けて吐出する。これによって、基材 303 には、インク A～E が多層状に所定の厚みを持って積み重ねられ、多層塗布が施される。

このとき製造される ME A の概略断面図を図 13 に示す。図 13 に示すように、得られる ME A においては、基材 303 上にインク A、B、C、D および E からなる層が順に積み重なっている。

上述した塗布ヘッド 301 の内部注入口 307 に希望する数種のインクを注入することで、吐出口 309 から吐出させる層の数を任意に設定することができる。そのため、多層塗布における層の数および厚みなどを、適宜効率良く、かつ容易に変更することができる。また、単一の吐出口 309 から多層状に複数種のインクを吐出しているので、吐出口の数に限定されることなく、層の数を増やすこともできる。

なお、本発明は、上述した実施例で説明したインク A～E の組み合わせに限定

(22)

されるものではなく、また、5種のインクに限定するものではない。例えば、粘度の異なる同種類のインク複数個を多層状に吐出することもできる。

また、この実施例の塗布ヘッド301は、インクA～Eからなる各層の厚みがほぼ同じになるように設定したが、例えば、内部注入口307に注入する各インクA～Eの各々の断面積を変えることで、塗布の厚みを変更することもできる。

また、内部注入口307または吐出口309の形状および大きさなどは、この実施例で説明したものに限定されるものではない。例えば、内部注入口と吐出口との開口面積を同じにし、かつ、その流路におけるいずれの位置における断面積も一定であるようにすれば、その内部吐出口および注入口の形状および大きさは任意に設定することができる。

上述した塗布装置を用い、以下の条件によって、基材に多層塗布を施した結果、各層の境界面が良好な多層塗布を行うことができた。

インクA：電気化学工業（株）製のデンカブラック（アセチレンブラック）およびダイキン工業（株）製のルブロンLDW-40（PTFEディスパージョン、乾燥重量20重量%）からなる拡散層インク。

インクB：ライオン（株）製の炭素微粉末であるケッチェンブラックEC上にPtを50重量%担持させた触媒、旭硝子（株）製のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーのエタノール溶液および水10重量%からなる触媒層インク。

インクC：米国アルドリッチ社製の5重量%Nafion溶液を濃縮して得られた15重量%電解質インク。

インクD：ライオン（株）製の炭素微粉末であるケッチェンブラックEC上にPtを40重量%、Ruを20重量%担持させた触媒、旭硝子（株）製のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーのエタノール溶液および水10重量%からなる触媒層インク。

インクE：電気化学工業（株）製のデンカブラック（アセチレンブラック）、ダイキン工業（株）製のルブロンLDW-40（PTFEディスパージョン、乾燥重量20重量%）からなる拡散層インク。

基材：ポリプロピレン（PP）からなる厚み50 μ mの基材。

(23)

基材搬送速度：1 m／分。

以上の実施例3および4に基づいて米国デュポン社製のNafion 112膜の片面に正極用触媒層および正極用拡散層を設け、もう一方の面に正極用触媒層および正極用拡散層を設け、MEAを作製し、このMEAを用いて常法により単電池aを作製した。

また、実施例3および4ならびに実施例5の塗布ヘッドを3種類の塗料を吐出できる構成にし、上記実施例3および4と同じ組成の拡散層、触媒層および米国アルドリッチ社製の5重量% Nafion 溶液の15重量%濃縮インクを用いた電解質層からなる複合体を2個作製した。

その後、電解質層同士を重ね合わせるように2個の複合体を接合してMEAを作製し、このMEAを用いて単電池bを作製した。さらに、実施例5の塗布ヘッドをもちいて、5層同時に作製したMEAを用いて単電池cを作製した。

比較例

比較のために、実施例3～5と同様の組成のインクを用いて、PPからなる基材上に拡散層インクを塗布、乾燥することにより拡散層を作成した。また、別のPPからなる基材に触媒層インクを塗布、乾燥することにより触媒層を作成した。触媒層を米国デュポン社製のNafion 112膜の両面に転写した後、その両側の触媒層の上にそれぞれ正極用および負極用の拡散層を転写して、比較用のMEAを作製した。ついで、このMEAを用いて常法により単電池xを作製した。

上記実施例3～5および比較例の単電池a、b、cおよびxの燃料極に純水素ガスを、空気極に空気をそれぞれ供給し、電池温度を75℃、燃料ガス利用率（ U_f ）を70%、空気利用率（ U_o ）を40%とした。燃料ガスを65℃の温水に通して加湿し、空気は60℃の温水に通して加湿した。そうして、前記単電池を水素－空気燃料電池として用いて放電試験を行った。

図14に、単電池a、b、cおよびxの放電特性を示した。電流密度300 mA/cm²における単電池電圧で示すと、単電池a、b、cおよびxの電圧は、それぞれ、723 mV、752 mV、781 mVおよび610 mVであった。

産業上の利用の可能性

(24)

本発明により、電解質膜をPETなど基材上にPFSAを含む液体のキャストイングによって形成し、引き続いて触媒層のキャストイングを行うなど、機械的強度が十分な基材の上でMEAの製造を行い、それぞれを構成する膜を非常に薄くすることができる。本発明により、触媒層と電解質膜との接合性に加えて、使用する電解質の量を抑制することが可能となり、低コスト化が実現できる。

また、本発明によれば、高分子電解質膜の製造プロセスを簡略化することができ、製造コストが低減できる。また、高分子電解質膜と触媒層および拡散層の接合界面が増大させることができ、触媒層と膜の界面におけるプロトン抵抗が低減し、触媒層と拡散層における内部電子抵抗が低減する。さらに、ガス拡散能が向上することによって、従来の電池に比べて高い放電特性を示す。

また、一列に注入した2種以上のインクを、吐出口から多層に積み重なった状態で吐出することで、基材に多層塗布を行うことができる。したがって、希望する多層塗布を行うために必要な数のインクを注入口に一列に注入するだけで、従来のようにインクの数が限定されることなく、効率良く多層塗布を行うことができる。

なお、燃料としては、水素の他、燃料を改質して得られる水素、または炭酸ガス、窒素および一酸化炭素などの不純物を含む燃料を用いることもできる。例えばメタノール、エタノールもしくはジメチルエーテルなどの液体燃料またはこれらの混合物を用いても同様の結果が得られる。また、液体燃料は液体状態で供給しても、あらかじめ蒸発させ、蒸気として供給してもよい。

さらに、本発明は、上記実施例の拡散層および電解質膜の構成に限定されるものではない。例えば、高分子電解質として、フッ素系高分子または炭化水素系高分子を重合させて得られるもの、またはこれらの混合物を用いることもできよう。

さらに、本発明により得られるMEAを用いて、酸素、オゾンまたは水素などのガス発生機、ガス精製機、酸素センサおよびアルコールセンサなどの各種ガスセンサへの応用できる。

【図面の簡単な説明】

図1は、高分子電解質型燃料電池を構成する電解質膜電極接合体(MEA)の

(25)

概略断面図である。

図2は、図1に示すMEA15を用いた単電池の概略断面図である。

図3は、セパレータ板の表面の構造を概略的に示す平面図である。

図4は、セパレータ板の裏面の構造を概略的に示す平面図である。

図5は、燃料電池スタックの概略斜視図である。

図6は、実施例1においてMEAを作製する方法を説明するための図である。

図7は、従来の燃料電池のI-V特性を示す図である。

図8は、従来の燃料電池および実施例2の燃料電池の電圧の空気露点依存性を示す図である。

図9は、本発明を実施するための多層塗布装置の概略構成を示す図である。

図10は、触媒層インクおよび拡散層インクなどの各インクごとに塗布ヘッドを設置した塗布装置を示す図である。

図11は、本発明を実施するための別の多層塗布装置の概略構成を示す図である。

図12は、図11に示す多層塗布装置における流路308の構造を概念的に示した図である。

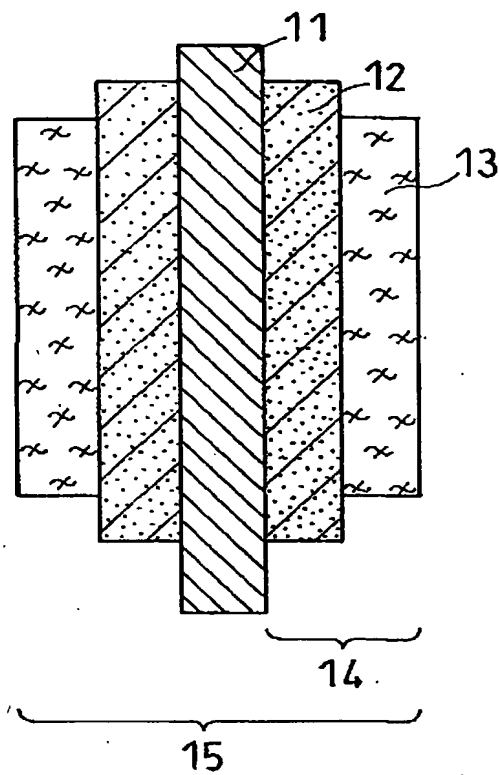
図13は、図11に示す多層塗布装置を用いて得られるMEAの概略断面図である。

図14は、実施例3～5および比較例の燃料電池の放電特性を示す図である。

(26)

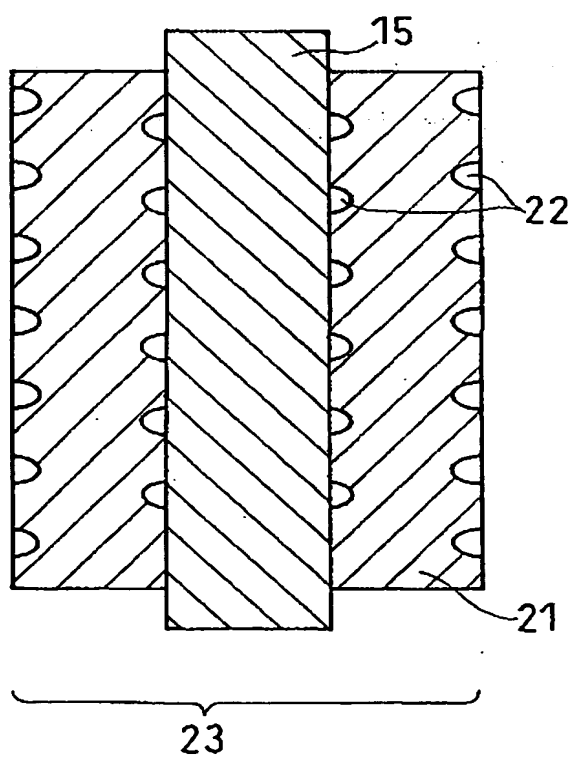
【図1】

FIG. 1



【図2】

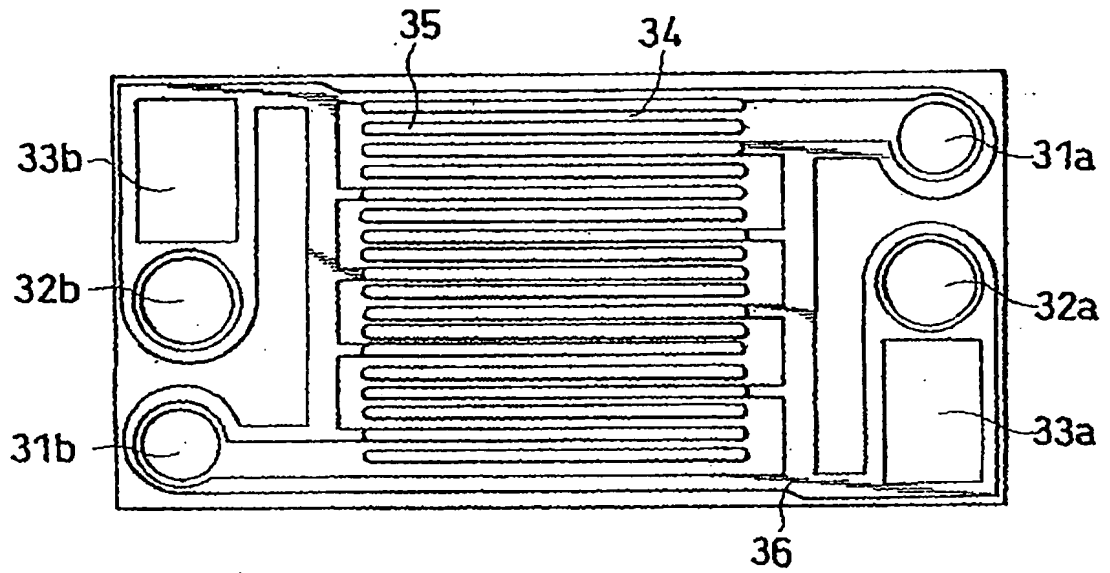
FIG. 2



(27)

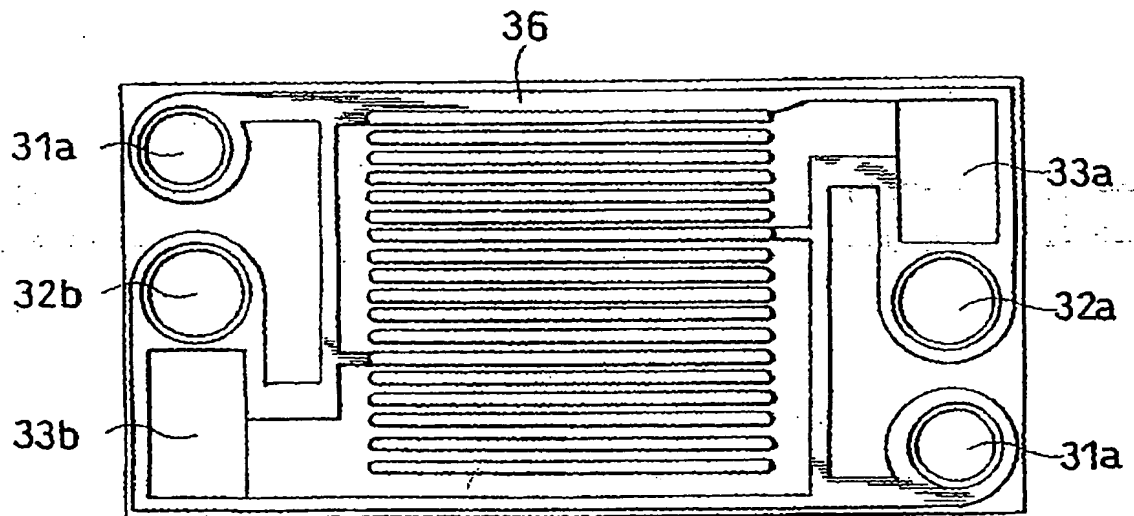
【図3】

FIG. 3



【図4】

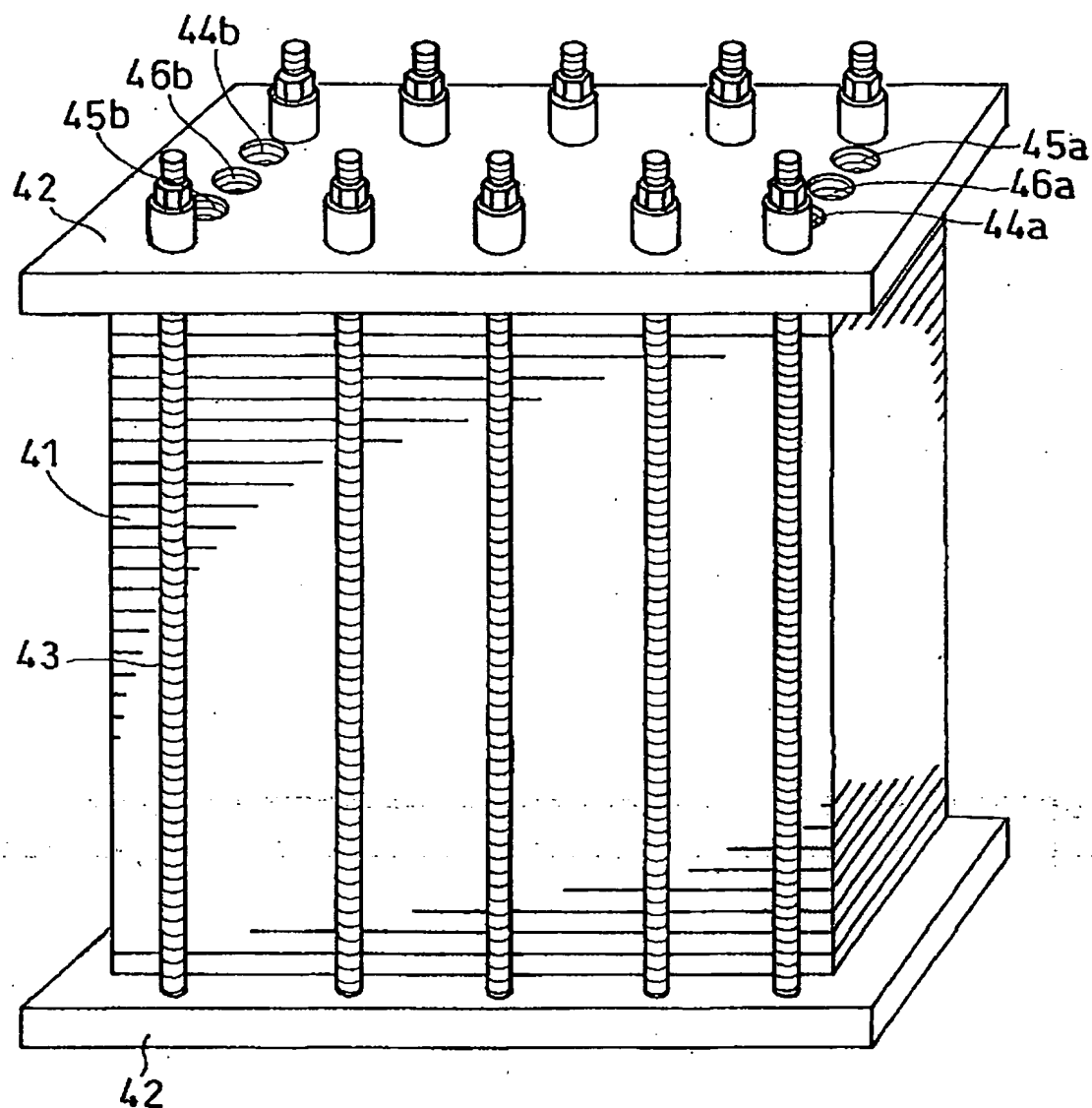
FIG. 4



(28)

【図 5】

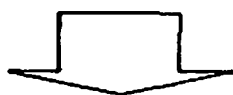
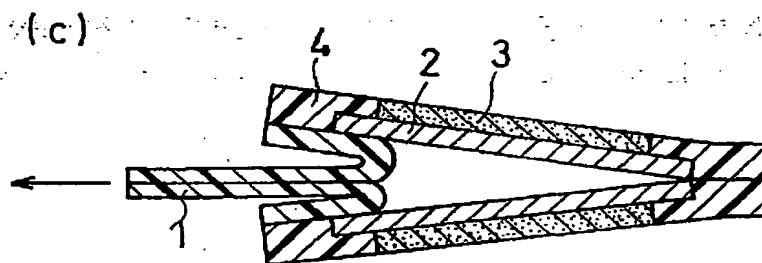
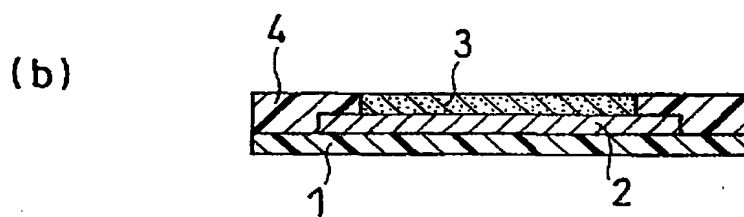
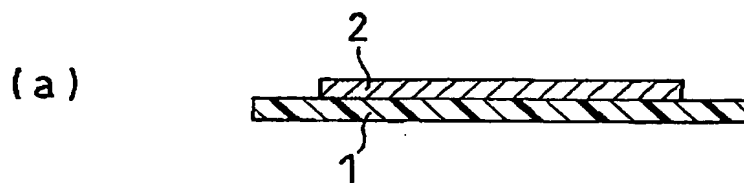
FIG. 5



(29)

【図6】

FIG. 6

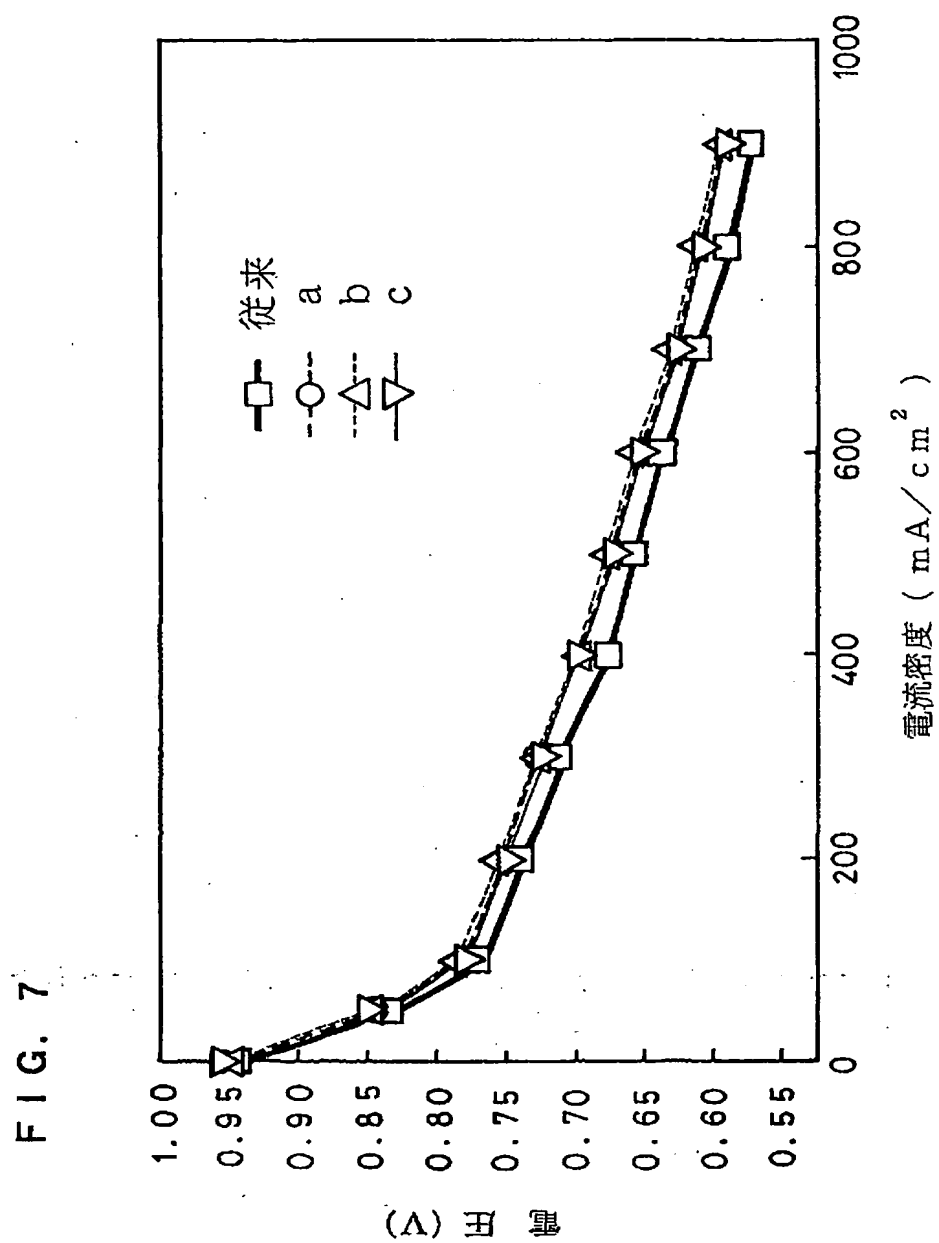


(d)

ペーキング

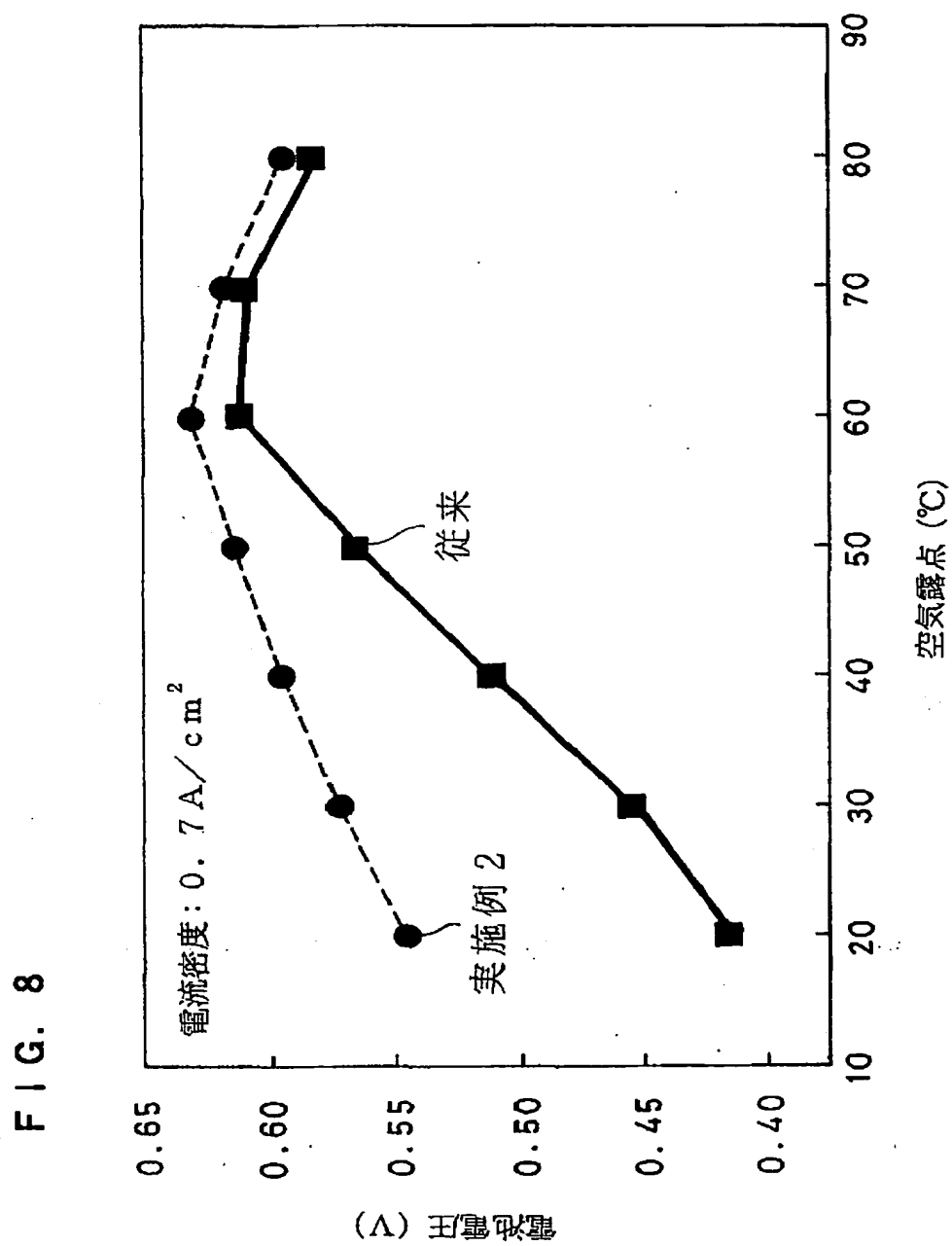
(30)

【図 7】



(31)

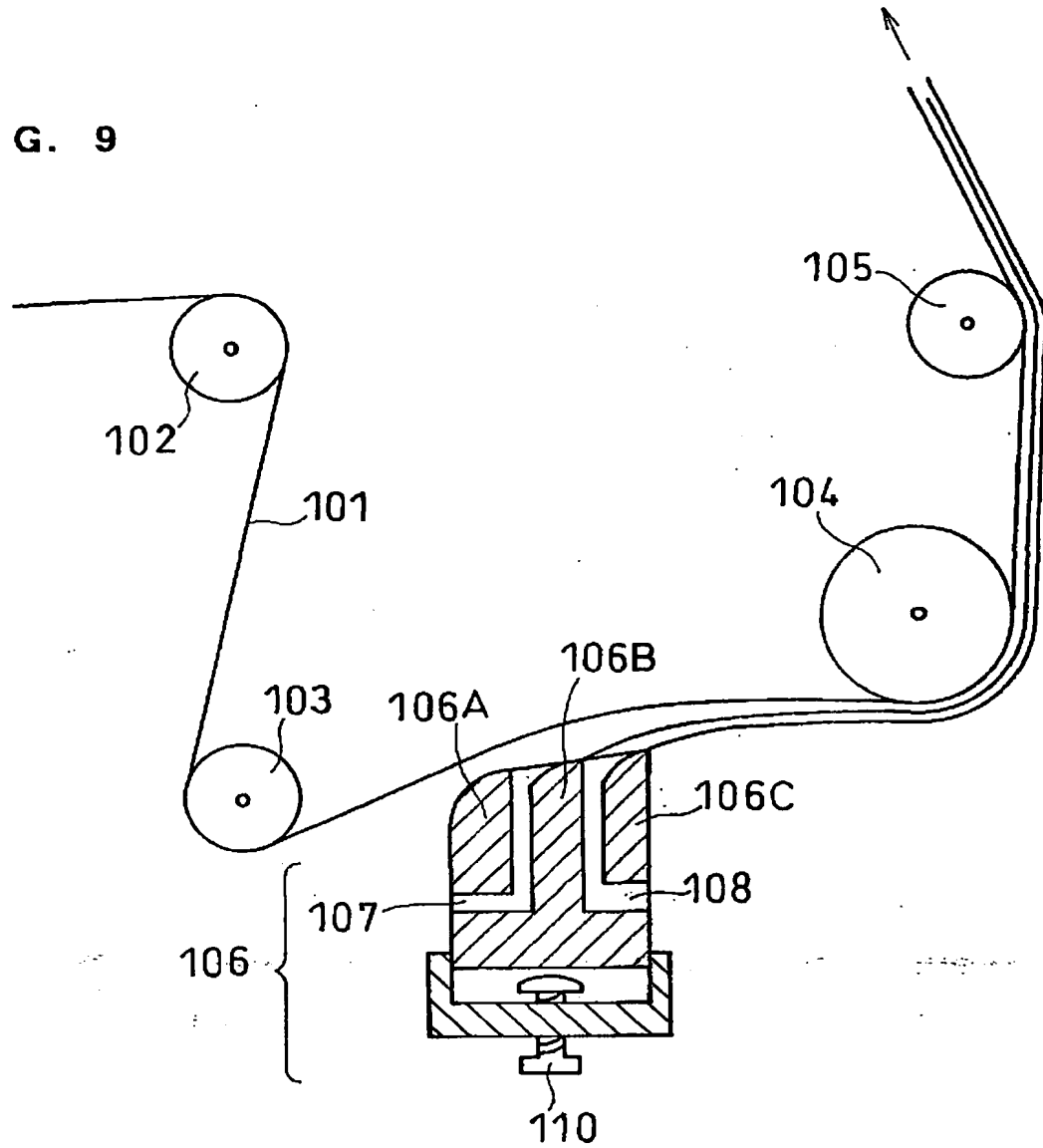
【図8】



(32)

【図9】

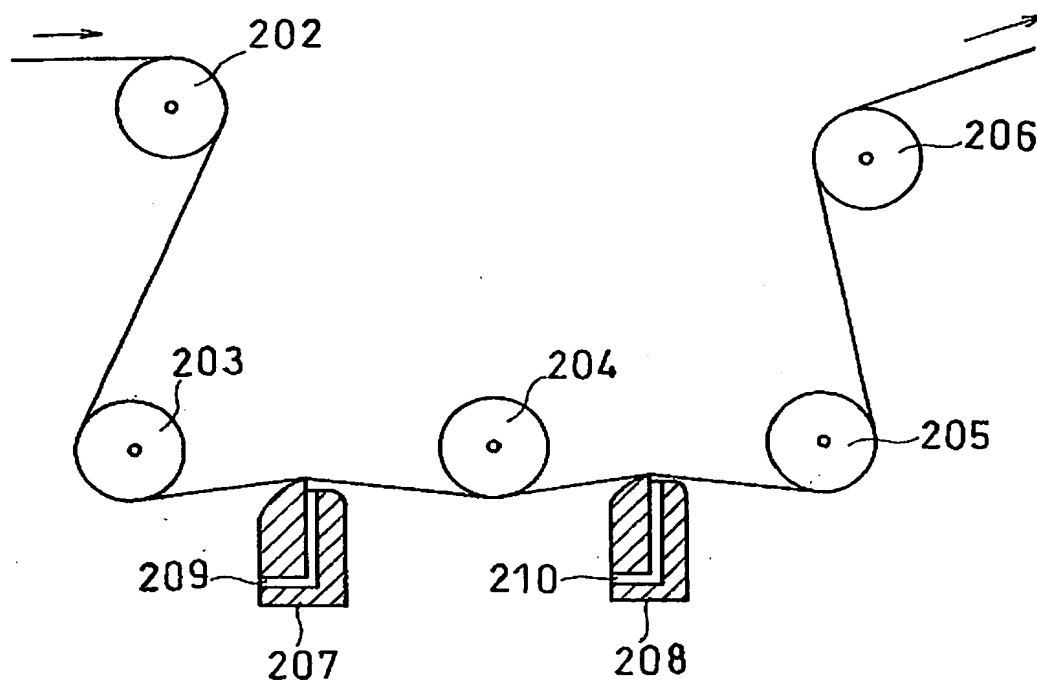
FIG. 9



(33)

【図10】

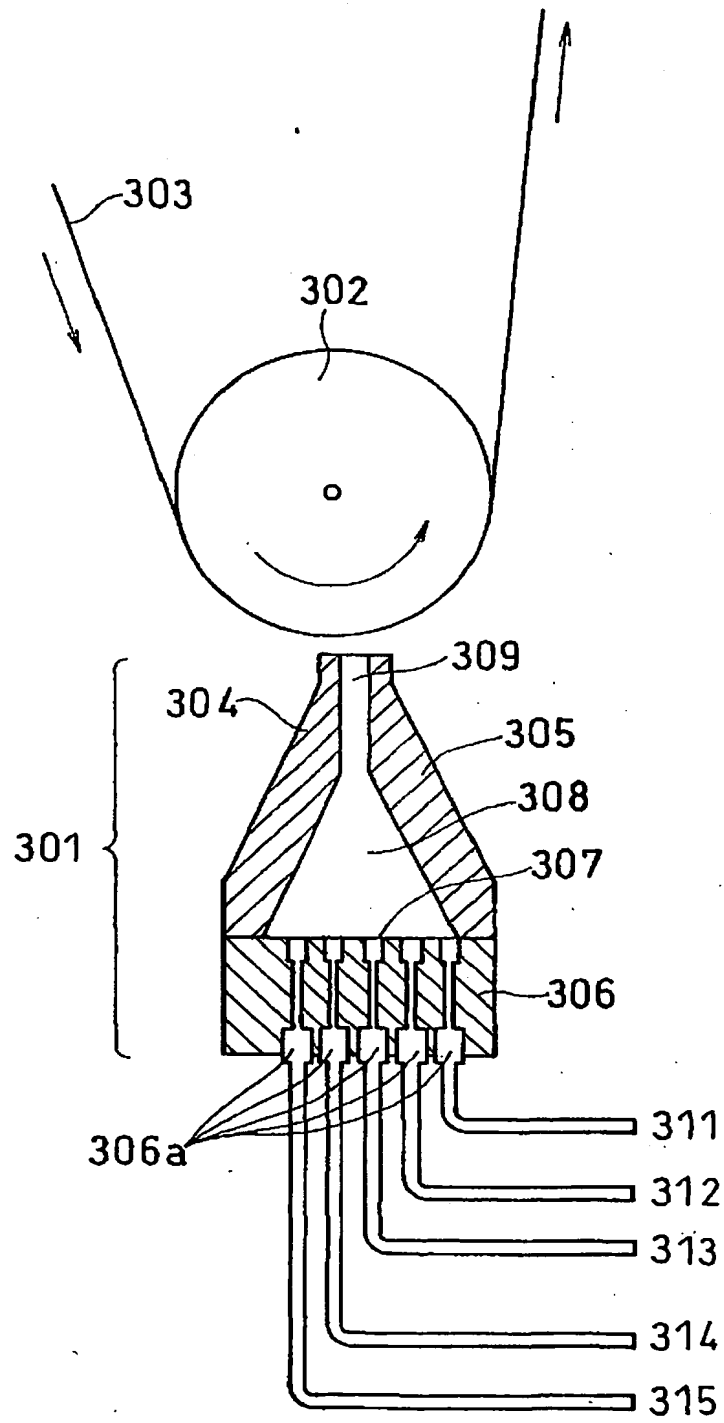
FIG. 10



(34)

【図11】

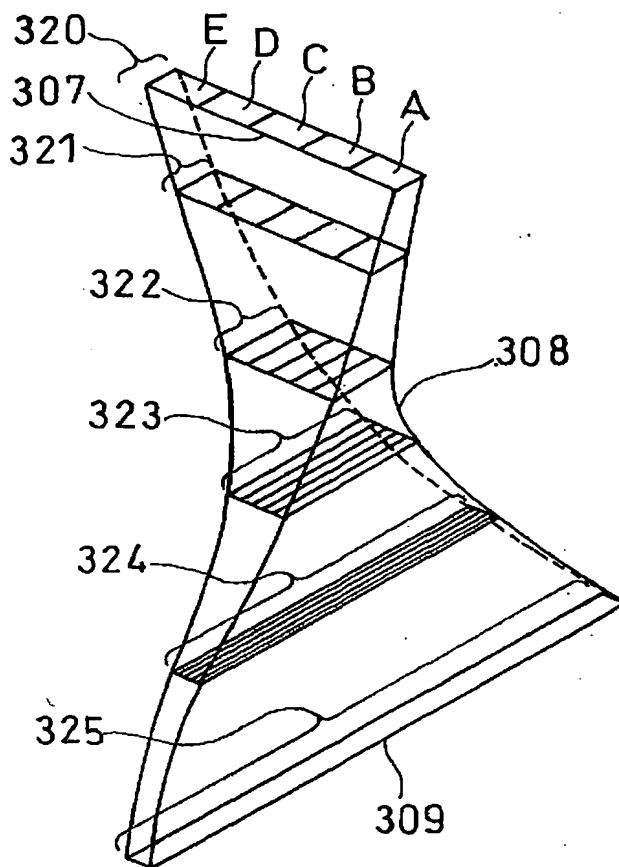
FIG. 11



(35)

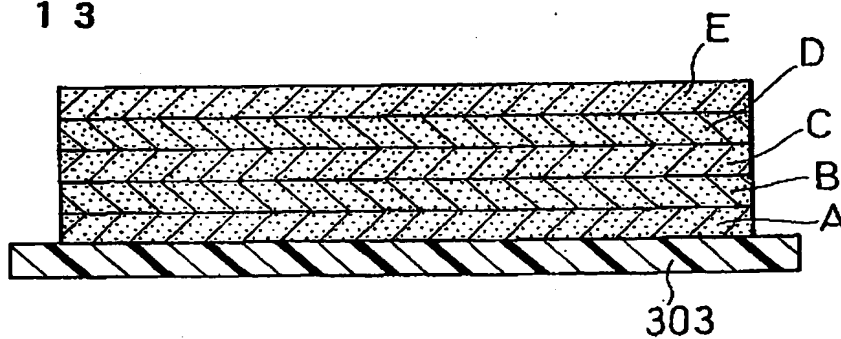
【図12】

FIG. 12



【図13】

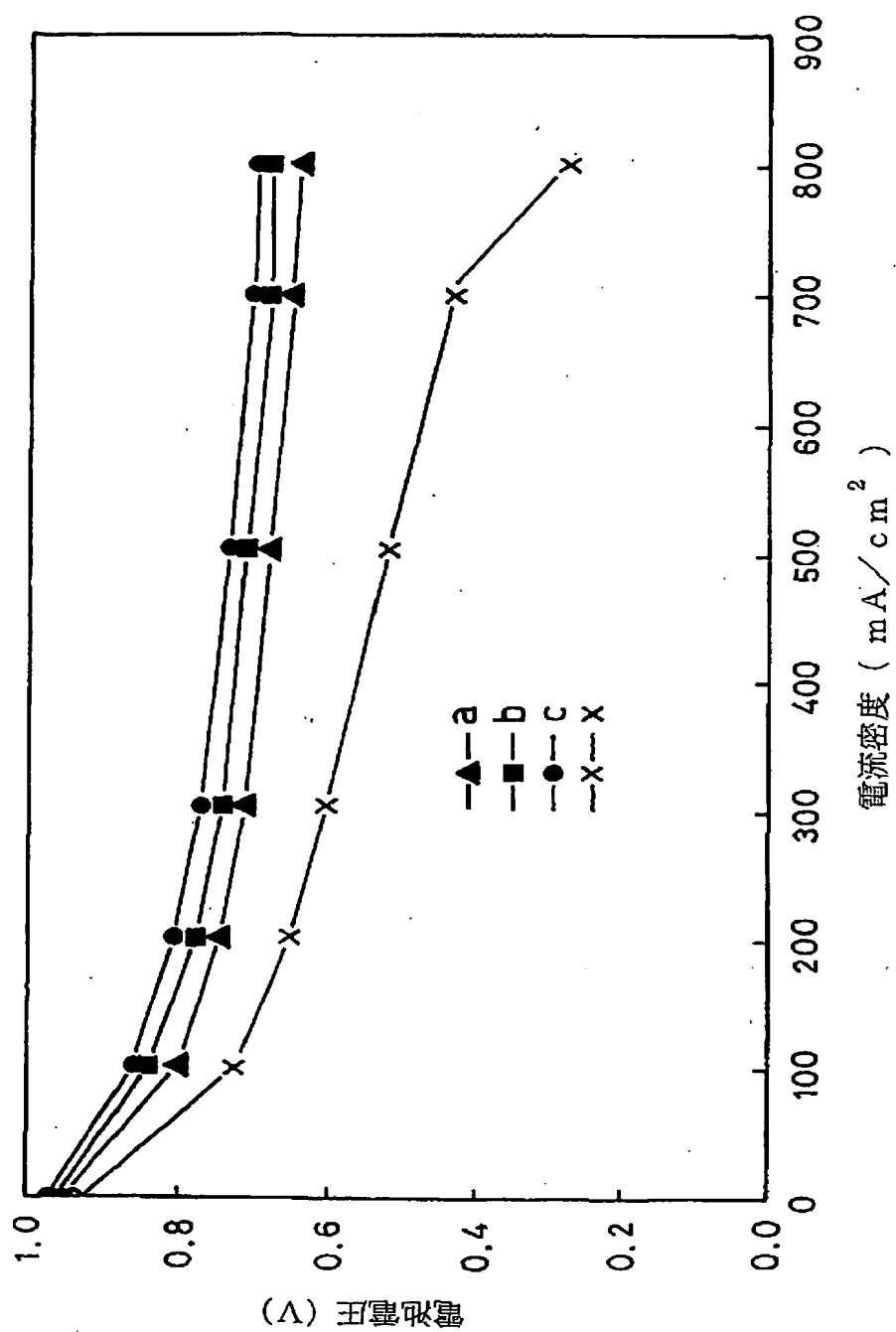
FIG. 13



(36)

【図 14】

FIG. 14



(37)

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の写し提出書（職権）

【提出日】平成14年4月25日（2002. 4. 25）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電極層を具備する高分子電解質型燃料電池用の電解質膜電極接合体の製造方法であって、

（1）水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を有する電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程、

（2）触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程、（3）前記触媒層上に拡散層を形成する工程、ならびに（4）少なくとも2つの層を形成した後にベーキングを100～160℃で行う工程を含み、少なくとも前記工程（1）および前記工程（2）を連続して、または同時に行なうことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項2】前記工程（1）および前記工程（2）を連続して、または同時に行なって、前記電解質インクおよび前記触媒層インクを多層状に吐出および塗布することを特徴とする請求の範囲第1項記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項3】前記電解質インクおよび前記触媒層インクを同時にスリット状吐出口から多層状に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に進行する基材に塗布することを特徴とする請求の範囲第2項記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項4】前記工程（3）が、前記触媒層上に拡散層インクを吐出させて拡散層を形成する工程であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項5】前記電解質インク、前記触媒層インクおよび前記拡散層インクを同

(38)

時にスリット状吐出口から多層状に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に前記基材を進行させることを特徴とする請求の範囲第4項記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項6】前記工程(3)が、前記触媒層上に熱間圧縮により拡散層を形成する工程であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項7】削除

【請求項8】水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電極層を含む高分子電解質型燃料電池用の電解質膜電極接合体の製造方法であって、

(a)微細構造を有する非導電性の基材上に水素イオン伝導性高分子電解質を含む触媒層を形成する工程、および(b)工程(a)で得た電解質膜と触媒層との接合体に、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を含浸させる工程を含む高分子電解質型燃料電池用の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項9】前記工程(b)の後、前記基材と前記触媒層との接合体を100℃以上の温度でベーキングする工程を含む請求の範囲第8項記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

(39)

【手続補正書】

【提出日】平成14年6月26日(2002. 6. 26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】 電解質膜電極接合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電極層を具備する高分子電解質型燃料電池用の電解質膜電極接合体の製造方法であって、

(1) 水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を有する電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程、

(2) 触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程、(3) 前記触媒層上に拡散層を形成する工程、ならびに(4) 少なくとも2つの層を形成した後にベーキングを100～160℃で行う工程を含み、少なくとも前記工程(1)および前記工程(2)を連続して、または同時に行なうことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項2】 前記工程(1)および前記工程(2)を連続して、または同時に行なって、前記電解質インクおよび前記触媒層インクを多層状に吐出および塗布することを特徴とする請求項1記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項3】 前記電解質インクおよび前記触媒層インクを同時にスリット状吐出口から多層状に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に進行する基材に塗布することを特徴とする請求項2記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項4】 前記工程(3)が、前記触媒層上に拡散層インクを吐出させて拡散層を形成する工程であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

(40)

【請求項5】 前記電解質インク、前記触媒層インクおよび前記拡散層インクを同時にスリット状吐出口から多層状に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に前記基材を進行させることを特徴とする請求項4記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項6】 前記工程(3)が、前記触媒層上に熱間圧縮により拡散層を形成する工程であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項7】 水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電極層を含む高分子電解質型燃料電池用の電解質膜電極接合体の製造方法であって、

(a) 微細構造を有する非導電性の基材上に水素イオン伝導性高分子電解質を含む触媒層を形成する工程、および(b) 工程(a)で得た電解質膜と触媒層との接合体に、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を含浸させる工程を含む高分子電解質型燃料電池用の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項8】 前記工程(b)の後、前記基材と前記触媒層との接合体を100℃以上の温度でベーキングする工程を含む請求項7記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、主として水素と酸素とを反応させて発電を行う高分子電解質型燃料電池に用いられる電解質膜電極接合体の製造方法に関する。

【0002】

背景技術

高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気などの酸素を含有する酸化剤ガスとを、電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生するものである。

【0003】

(41)

図1に高分子電解質型燃料電池の構成要素である電解質膜電極接合体(MEA)の概略断面図を示す。図1に示すように、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜11の両面に、触媒層12が形成される。この触媒層12は、貴金属系の触媒を担持した導電性のカーボン粉末に、水素イオン伝導性高分子電解質を混合して得られる混合物で形成される。つぎに、この触媒層12の外側に、燃料ガスの通気性および電子伝導性を併せ持つガス拡散層13を形成する。このガス拡散層13としては、例えば撥水处理を施した導電性のカーボンペーパーを用いる。この触媒層12とガス拡散層13とで電極14を構成する。

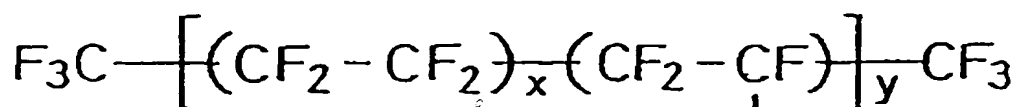
【0004】

供給する燃料ガスおよび酸化剤ガスが燃料電池の外にリークしたり、これらのガスが互いに混合しないように、電極14の周囲には高分子電解質膜を挟む態様でガスケットなどのシール材が配置される。このシール材は、あらかじめ電極14および高分子電解質膜11と一体化して組み立てる。こうして電極14および高分子電解質膜11がMEA15を構成する。現在、高分子電解質膜11としては、式(1)：

【0005】

【化1】

(42)



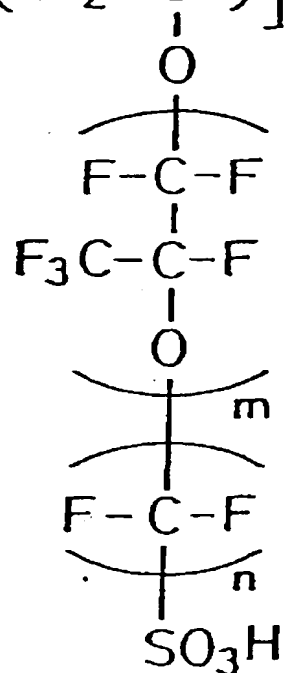
但し、

$$5 \leq x \leq 13.5$$

$$y \approx 1000$$

$$m = 1$$

$$n = 2$$



【0006】

で表される構造を有するパーフルオロカーボンスルホン酸が一般的に使用される。

【0007】

図2に、図1に示すMEA15を用いた単電池の概略断面図を示す。図2に示すように、MEA15の外側に、これを機械的に固定するための導電性のセパレータ板21を配置する。セパレータ板21のMEA15と接触する部分には、電極14にガスを供給し、生成ガスおよび余剰ガスを運ぶためのガス流路22が形成される。ガス流路22は別部材としてセパレータ板21に設置することもできるが、セパレータ板21の表面に溝を設けてガス流路22を形成するのが一般的である。

【0008】

このように、一対のセパレータ板21でMEA15を固定することによって単電池23が得られる。そして、片側のガス流路22に燃料ガスを供給し、他方のガス流路22に酸化剤ガスを供給することで、0.8V程度の起電力を発生させ

(43)

ることができる。

【0009】

しかし、通常、燃料電池を電源として使うとき、数ボルトから数百ボルトの電圧を必要とする。このため、実際には、必要な個数の単電池23を直列に連結する。このとき、セパレータ板21の裏表の両面にガス流路22を形成し、セパレータ板／MEA／セパレータ板／MEAの順序でセパレータ板およびMEAを繰り返し積層する。

【0010】

ガス流路22に燃料ガスまたは酸化剤ガスを供給するためには、ガスを供給する配管をセパレータ板21の枚数に相当する数に分岐し、その分岐先をガス流路22に連通させる配管部が必要である。この配管部をマニホールドと呼ぶ。ガスの供給配管をセパレータ板に直接連通させるマニホールドを外部マニホールドと呼ぶ。一方、マニホールドには、より簡単な構造を有する内部マニホールドがある。内部マニホールドは、ガス流路を形成したセパレータ板の面内に貫通孔を設け、ガス流路の出入り口をこの孔につなげ、この孔に直接ガスを供給する形態を有する。

【0011】

燃料電池は運転中に熱を発生する。燃料電池を良好な温度状態に維持するために、冷却水などを流通させることによって燃料電池を冷却する必要がある。通常、単電池1～3個毎に、冷却水を流す冷却部をセパレータ板とセパレータ板との間に挿入する。実際には、セパレータ板の背面（ガス拡散層と接しない面）に冷却水用流路を設けて冷却部を形成する場合が多い。

【0012】

上述のセパレータ板21の表面の構造を概略的に示す平面図を図3に示し、セパレータ板21の裏面の構造を概略的に示す平面図を図4に示す。図3に示すようにセパレータ板21の表面には、燃料ガスまたは酸化剤ガス用の流路が形成され、図4に示すようにセパレータ板21の裏面には、冷却水を循環させるための流路が形成される。

【0013】

(44)

図3において、燃料ガスは孔31aから注入され、孔31bから排出される。一方、酸化剤ガスは孔32aから注入され、孔32bから排出される。孔33aから冷却水が注入され、孔33bから冷却水が排出される。孔31aから注入された燃料ガスは、ガス流路を構成する凹部34を通じて、蛇行しながら孔31bへと導かれる。また、凹部34とともに凸部35がガス流路を構成する。燃料ガス、酸化剤ガスおよび冷却水はシール材36によってシールされている。

【0014】

高分子電解質型燃料電池に用いるセパレータ板は、高い導電性と燃料ガスに対する気密性とを有することが必要であり、さらに水素と酸素との間の酸化還元反応に対する高い耐食性、すなわち耐酸性を有することも必要である。

そのため、従来のセパレータ板は、グラッシーカーボン製の板の表面に切削加工でガス流路を形成する方法、または、ガス流路溝を形成したプレス金型にバインダーおよび膨張黒鉛粉末を充填し、プレス加工した後、加熱する方法により作製していた。

【0015】

また、近年、従来より使用されているカーボン材料に代えて、ステンレスなどの金属板をセパレータ板の材料に用いる試みが行われている。しかし、金属板を用いたセパレータ板は、高温で酸化性の雰囲気曝されるため、長期間使用すると腐食したり溶解したりすることがある。金属板が腐食すると、腐食部分の電気抵抗が増大し、電池の出力が低下するという問題が生じる。

【0016】

また、金属板が溶解すると、溶解した金属イオンが高分子電解質中に拡散し、高分子電解質のイオン交換サイトにトラップされ、結果的に高分子電解質自身のイオン伝導性が低下する。このような劣化を避けるため、金属板の表面に、ある程度の厚さで金をメッキすることが通例であった。

さらに、エポキシ樹脂および金属粉を混合して得られる導電性樹脂でセパレータ板を作製することも検討されている。

【0017】

以上のようなMEA、セパレータ板および冷却部を交互に重ねていき、単電池

(45)

を10～200個積層し、集電板と絶縁板を介して、端板で前記積層体を挟む。そして、締結ボルトで端板、集電板、絶縁板および積層体を固定して燃料電池スタックを得る。

【0018】

図5は、ここでの燃料電池スタックの概略斜視図である。図5に示す燃料電池スタックにおいては、必要な数の単電池41が積層されて積層体を構成し、2枚の端板42の間に積層体を挟んで、複数の締結ボルト43で締め上げる。ここで、端板42には、酸化剤ガスを注入するための孔44a、燃料ガスを注入するための孔45aおよび冷却水を注入するための孔46aが設けられている。一方、酸化剤ガスを排出するための孔44b、燃料ガスを排出するための孔45bおよび冷却水を排出するための孔46bも設けられている。

【0019】

しかし、従来のMEAにおいて、パーフルオロカーボンスルホン酸からなる電解質膜が、あまり薄くなりすぎるとその機械的強度が低くなり、MEAの作製時または電池運転中に電解質膜が破断したり、電解質膜にピンホールが生じることが多かった。したがって、電解質膜の厚さの下限は約20～30 μ mであった。さらに薄い電解質膜の機械的強度を、補強メッシュまたは補強芯材などで補強および維持する工夫も試みられているが、この場合、電解質膜のイオン伝導性の低下およびコストアップなどが問題となる。さらに、電解質膜と触媒層の界面で、ボイドが発生したり、両者が互いに剥離し易くなるなど、性能および耐久性の両面で問題があった。

【0020】

また、近年、燃料電池のMEAの量産性の向上と触媒層および拡散層などの薄膜化により、ガス拡散能および水素イオン伝導性を向上させるために、触媒層インクとそれ以外の機能性（例えば、拡散性）を有するインクとをテープ状の基材上に多層状に塗布する方法が提案されている。触媒層インクおよびその他の少なくとも1種のインクを基材上に多層状に塗布するためには以下のような方法が採られている。例えば、まず、触媒層インクを基材上に塗布して乾燥させて触媒層を形成する。同様に、第2のインクを前記触媒層に重ねて塗布して乾燥させ

(46)

、第2の層を形成する。そして、さらに別の第3のインクを前記第2の層に重ねて塗布して乾燥させ、第3の層を形成する。そうして、続いて粘着剤を前記第3の層上に重ねて塗布して乾燥させることで、触媒層、第2の層および第3の層を固定する。

【0021】

しかし、このような従来技術には、つぎのような問題がある。すなわち、触媒層インクおよびその他のインクを個別に塗布し乾燥させるため、前記製造方法は塗布効率に劣る。特に、塗布するインクの種類および層の数が増加するにしたがって、塗布工程が増加するという問題がある。また、触媒層およびその他の層を順に個別に形成するため、各層の界面が明確に分離し、各層を互いに十分に密着させることが困難である。

【0022】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、簡易かつ容易に複数種のインクを多層状に効率良く塗布することのできる燃料電池の電解質膜電極接合体(MEA)の製造方法を提供することを目的とする。

【0023】

発明の開示

本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電極層を具備する電解質膜電極接合体の製造方法であって、(1)水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を有する電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程、(2)触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程、ならびに(3)前記触媒層上に拡散層を形成する工程を含み、少なくとも前記工程(1)および前記工程(2)を連続して、または同時に行なうことを特徴とする電解質膜電極接合体の製造方法に関する。

【0024】

前記製造方法においては、前記工程(1)および前記工程(2)を連続して、または同時に行なって、前記電解質インクおよび前記触媒層インクを多層状に吐出および塗布するのが有効である。

(47)

特に、前記電解質インクおよび前記触媒層インクを同時にスリット状吐出口から多層状に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に前記基材を進行させるのが有効である。

【0025】

また、前記工程（3）が、前記触媒層上に拡散層インクを吐出させて拡散層を形成する工程であるのが有効である。

この場合、前記電解質インク、前記触媒層インクおよび前記拡散層インクを同時にスリット状吐出口から多層状に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に前記基材を進行させるのが有効である。これによれば、前記工程（1）～（3）を同時に行うことができる。

【0026】

また、前記工程（3）が、前記触媒層上に熱間圧縮により拡散層を形成する工程であるのが有効である。

さらに、前記製造方法は、前記工程（2）で得た電解質膜と触媒層との接合体を100℃以上の温度でベーキングする工程を含むのが有効である。

【0027】

さらにまた、本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電極層を含む電解質膜電極接合体の製造方法であって、（a）電解質層を構成する基材上に水素イオン伝導性高分子電解質を含む触媒層を形成する工程、および（b）工程（a）で得た電解質膜と触媒層との接合体に、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を含浸させる工程を含む電解質膜電極接合体の製造方法にも関する。

この製造方法は、前記工程（b）の後、前記基材と前記触媒層との接合体を100℃以上の温度でベーキングする工程を含むのが有効である。

【0028】

発明を実施するための最良の形態

本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電極層を具備する電

(48)

解質膜電極接合体 (MEA) の製造方法であって、(1) 水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を有する電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程、(2) 触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程、ならびに(3) 前記触媒層上に拡散層を形成する工程を含み、少なくとも前記工程(1)および前記工程(2)を連続して、または同時に行なうことを特徴とする電解質膜電極接合体の製造方法に関する。

【0029】

すなわち、本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質層と前記電解質層の両面に触媒層を挟んでそれぞれ対向して配された一対の前記触媒層を有する電極層とを含むMEA、前記電極層にガスを供給排出する手段、および前記MEAから電流を取り出す手段を少なくとも備えた高分子電解質型燃料電池の製造方法であって、前記水素イオン伝導性高分子電解質層を、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液のキャスト製膜で形成し、前記触媒層を前記触媒層の構成材料を含有する液体のキャスト製膜で形成し、かつ前記触媒層のキャスト製膜と前記水素イオン伝導性高分子電解質層のキャスト製膜とを連続して行うことを特徴とする高分子電解質型燃料電池の製造方法に関する。

【0030】

また、前記製造方法においては、前記電解質インクおよび前記触媒層インクの吐出方向が、前記基材の進行方向と直交しているのが有効である。

さらに、前記工程(1)および前記工程(2)を連続して、または同時に行なう、前記電解質インクおよび前記触媒層インクを多層状に吐出および塗布するのが有効である。

特に、前記電解質インクおよび前記触媒層インクをスリット状吐出口から多層状に同時に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に前記基材を進行させるのが好ましい。

【0031】

すなわち、本発明の製造方法は、例えば触媒金属、炭素微粉末および高分子電

(49)

解質を含む触媒層インクと少なくとも1種のその他のインクを基材上に多層状に塗布する工程を有し、前記触媒層インクと前記その他のインクを吐出するスリット状吐出口を、前記吐出口の長手方向が前記基材の進行方向に対して直交する向きに配置し、注入した前記触媒インクおよび前記その他のインクを前記吐出口から多層状に吐出させ、前記基材上に前記触媒層インクと前記その他のインクとを多層状に塗布することを特徴とする。

【0032】

換言すると、例えば塗布装置のノズルの内部に注入される少なくとも2種のインクが互いに層を形成してノズル内を移動し、前記ノズルの先端のスリット状吐出口（開口部）から少なくとも2種のインクがそのまま積層されて吐出される。そして、スリット状吐出口の長手方向に平行に各インクの層が積層されて吐出される場合、スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に、前記インクが塗布される基材を進行させるのが好ましい。なお、この点は、後述する実施例において詳述する。

【0033】

ここでいうその他のインクとは、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を有する電解質インク、およびMEAの電極のガス拡散層を構成する拡散層インクなどのことをいう。

このとき、前記塗布装置に前記触媒インクおよび少なくとも1種のその他のインクを注入するための注入口を、塗布装置にインクを注入する方向と前記ノズルにインクを注入する方向が互いに直交するように配置する。そして、塗布装置の注入口および／またはノズルへの注入口（内部注入口）に2種以上の前記インクを一例に並べて注入し、注入した前記インクを前記吐出口から多層状に吐出させて、基材上に触媒層とその他のインクからなる層を形成するのが好ましい。

【0034】

より具体的には、本発明において用いる塗布装置には、単一のノズルを有する塗布ヘッド複数個または複数本のノズルを有する単一の塗布ヘッドを設けて、2種以上のインクをノズルの吐出口から吐出し、多層状に塗布を行うのが好ましい。

このような装置を用いれば、各層を個別に形成する必要がなく、大幅に工程を

(50)

簡略化することができる。

【0035】

詳細は後述するが、特に、一列状に並べられた状態でノズルに注入された2種以上のインクを、その並んだ順を保持しながら、ノズルへの内部注入口とほぼ直角に振じられた位置関係にある吐出口へ向かって塗布装置内を流すとともに、流れるこれらインク全体の断面形状を、吐出口の形状に変化させる。吐出口にまで流れてきた2種以上のインクは、その吐出口から多層に積み重なった状態で吐出される。この多層状の2種以上のインクによって、基材に多層塗布が施される。上述のような塗布ヘッドの一体化によって、設備コストを低減することができる。また、隣り合う層を構成するインクが微妙に混ざり合い、隣り合う層の接合界面が増大し、接触抵抗を低減させ、密着性を向上させることができる。

【0036】

また、前記工程(3)において拡散層を形成する場合、前記触媒層上に拡散層インクを吐出させて拡散層を形成してもよく、または、前記触媒層上に熱間圧縮により拡散層を形成してもよい。特に後者においては、例えばカーボンペーパーなどのあらかじめ層状に成形された拡散層を用いればよい。

さらに、前記触媒層上に拡散層インクを吐出させて拡散層を形成する場合は、電解質インク、触媒層インクおよび拡散層インクを用いて、前記工程(a)～(c)を連続して、または同時に行うことができ、電解質層、触媒層および拡散層を多層状に形成することができる。

【0037】

すなわち、インクの一つに高分子電解質層用のインクを用いれば、高分子電解質膜の形成工程もMEAの形成工程に一体化することができる。これによれば、高分子電解質膜の作製に必要な高分子電解質膜の強度および特別な工程が不要なく、大幅に工程を簡略化することができる。

ただし、前記基材としてあらかじめ成形された高分子電解質膜を用いれば、その電解質膜の片面または両面に、少なくとも触媒層インクおよび拡散層インクを直接に多層状に塗布してMEAを作製することもできる。

【0038】

(51)

一方、本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一对の電極層を含む電解質膜電極接合体の製造方法であって、(a) 電解質層を構成する基材上に水素イオン伝導性高分子電解質を含む触媒層を形成する工程、および(b) 工程(a) で得た電解質膜と触媒層との接合体に、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を含浸させる工程を含む電解質膜電極接合体の製造方法にも関する。

【0039】

この製造方法は、前記工程(b) の後、前記基材と前記触媒層との接合体を100℃以上の温度でベーキングする工程を含むのが有効である。

以下に、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらだけに限定されるものではない。

【0040】**実施例1**

図6の(a) に示すように、PFSA (パーフルオロカーボンスルフォネートイオノマー) の10重量%のアルコール溶液を、厚み100ミクロンのPET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム1上に塗布し、乾燥して、約5ミクロンのキャスト膜として電解質膜2を得た。この電解質膜2の厚みはPFSAのアルコール溶液の濃度や塗布条件を変えることによって平均2~35μmの範囲で調整可能であった。また、このPETフィルム1にはあらかじめフッ素系離型剤またはシリコン系離型剤を塗布しておいた。

【0041】

触媒層はつぎのようにして作製した。比表面積100m²/gのアセチレンブラックにPtを25重量%担持させた白金カーボン粉末(Pt/C粉末)を用意し、これをPFSAのアルコール溶液と混合して触媒層インクを調製した。このときPFSAとカーボンの重量がほぼ同じになるようにした。

図6の(b) に示すようにPETフィルム1上の電解質膜2(5μm以下)の中央部分に、触媒層インクを用いてキャスト製膜を行った。乾燥後の触媒層3の寸法は5cm×5cm×約1.5μmであり、Ptの量は0.3mg/cm²とし

(52)

た。

【0042】

こうして作製したPETフィルム1-電解質膜2-触媒層3の複合体を触媒層3の周囲に2cmの電解質膜を残して切り取った。図6の(c)に示すように、切り取った2枚のPETフィルム1-電解質膜2-触媒層3複合体からPETフィルム1を剥がすと同時にそれぞれの電解質膜2側が接合するように貼り合わせた。それぞれの触媒層3の位置が互いに重なり合うようにし、触媒層3-電解質膜2-電解質膜2-触媒層3複合体を得た(図示せず)。このとき、PETフィルム1を剥がしてから接合するまで、電解質膜2を破損しないような治具を用意した。

【0043】

最後に、ガス拡散層となるカーボンペーパー(厚み270 μ m)を触媒層3とほぼ同じ大きさに切り、前記触媒層3-電解質膜2-電解質膜2-触媒層3複合体の両面からホットプレスした。ホットプレス時には、図6の(c)に示すように、同時にガス拡散層の周囲にガスシール材4を配して接合し、MEAを作製した。

【0044】

ガスシール材としてはシリコーンゴムを用いた。完成したMEAを、130℃の温度において、10分間ベーキング(熱処理)した。ベーキング雰囲気を乾燥条件下および水蒸気共存下で検討した。ベーキング温度は100~160℃が適しており、ベーキング雰囲気には水蒸気を存在させるのが望ましいことがわかった。

【0045】

以上のようなガスシール材4を最終のMEA化の工程で配する方法(a)の他に、基材であるPETフィルム1を剥がす前の段階でシール材を形成する方法(b)も試みた。さらに電解質膜をキャスト製膜した後に、まず周囲にシール材を成形し、その後で触媒層を形成する方法(c)も検討した。いずれの方法においても、得られた電池の性能に大きな差は認められなかった。

【0046】

(53)

図7に、従来の電池、および上記(a)～(c)で得られたMEAを用いた単電池のI-V特性を示した。ここでは、単電池の燃料極に純水素ガスを、空気極に空気をそれぞれ供給し、電池温度を75℃、燃料ガス利用率(U_f)を70%、空気利用率(U_o)を40%とした。燃料ガスを65℃の温水に通して加湿し、空気は60℃の温水に通して加湿した。上記従来の電池は、膜厚30 μ mの市販の電解質膜を用いた他は上記(a)で得られたMEAを用いた単電池と同様にして作製した。図7から、本発明の電池の性能が改善されていることがわかった。また、供給した空気の露点を30℃にしたときには、本実施例の電池は従来の電池に比べて電圧が50mV高かった(電流密度が0.7A/cm²のとき)。これは、電解質膜が薄くなった分、空気極側で生成した水が逆拡散によって燃料極側へ移動し易くなり、燃料極側の乾燥が抑制されるためであると推測された。

【0047】

また、耐久性評価試験として、1分間に5秒間だけ空気を過剰に流し、空気側と水素側との間に差圧をつけるようなモードで燃料電池の連続運転試験を行った。従来の電池と同等の耐久性能を有し、500時間後の水素ガスのクロスリーク量も従来の電池と同じであった。

本実施例に用いた電池が、10 μ mの薄い電解質膜を用いているにもかかわらず、膜厚30 μ mの電解質膜を用いた従来の電池と同等なクロスリーク劣化性を示したことから、本発明の製造方法によれば膜の薄型化による機械強度の低下を補うことがわかった。

【0048】

なお、本実施例では電解質膜のキャストにおいて、PFSAのアルコール溶液を用いたが、PFSAまたはその前駆体の熔融液を用いることも可能であった。

さらに、上記では、電解質膜をキャスト形成した後、触媒層を形成したが、つぎに、順序を逆にして触媒層を形成した後、電解質膜を形成する方法を試みた。すなわち、PETフィルムの上にまず触媒層をキャスト製膜した後、電解質膜をキャスト製膜し、さらに触媒層をキャスト製膜した。得られた触媒層-電解質膜-触媒層複合体の両面から、ガスシール材を電極部分の周囲に配し、ガス拡散層とともにホットプレスしてMEAを作製した。得られたMEAを用いた電池を試

(54)

験した結果、前記 (a)、(b) および (c) と比較してやや優れた結果が得られた。

【0049】

本実施例のいずれの電池においても性能が改善されたのは、電解質膜の膜厚を薄くすることができたことに加えて、触媒層中の電解質と電解質膜との接合性が改善されたと考えられる。

したがって、ひとつの層をキャスト製膜により形成した後、ベーキングを行わずに、つぎの層を直接キャスト製膜により形成することが重要であった。

【0050】

さらに、電池試験終了後の電池を解体および点検したところ、従来の電池のMEAの触媒層が剥がれ易かったのに対し、本発明の電池のMEAの各層は比較的強固に接合されていた。また、使用する電解質量も、電解質膜の厚みが5～10 μm と薄くなった分だけ、少なくなっており、電解質膜の材料コストが削減できた。

【0051】**実施例2**

つぎに、電解質層を構成する基材である補強芯材シートとして膜厚約5 μm の延伸PTFE膜を用意した。これは、1.5 μm の延伸PTFE膜を2軸延伸することによって得た。

比表面積100 m^2/g のアセチレンブラックにPtを25重量%担持させた白金カーボン粉末 (Pt/C粉末) に適量のエチルアルコールを加え、得られた混合物を遊星ボールミルで攪拌し、電解質が入っていない触媒層インクを調製した。

【0052】

前記の膜厚約5 μm の延伸PTFE膜の両面の中央部分の5 $\text{cm} \times 5 \text{cm}$ の領域にスクリーン印刷によって触媒層インクを印刷した。触媒層の脱落を抑えること、Pt/C粒子間の電氣的接触性を高めることを目的として、触媒層-基材-触媒層複合体をその表裏から加圧 (5 kgf/cm^2) した。なお、ここで、触媒層インクに10重量%程度の電解質を入れることによって触媒層の脱落を抑制

(55)

できることがわかった。

【0053】

前記触媒層の周囲にシリコーンゴムからなるシール材を射出成形によって形成した後、前記複合体を真空中でPFSIの10重量%アルコール-水系の溶液に含浸させた。PFSIを充分含浸させた後、遠心脱水機にかけて触媒層中に貯まっている余分なPFSI溶液を取り除いた。前記複合体を乾燥させた後、真空含浸および脱水機処理を3回繰り返し、MEAを得た。

【0054】

基材および触媒層の微細構造（細孔径および表面接触角）で決まる液体の含浸バランスにより、PFSIの溶液濃度、含浸条件および脱水機条件を調整することによって、中心部の基材部分には電解質が密に連続して詰まっており、触媒層には適度な微細孔が多数形成されていた。すなわち、前記基材は電解質層に転換していた。

【0055】

実施例1と同様に130℃の加湿条件下で前記MEAをベーキングした後、このMEAを用いた電池を作製して試験を実施した。図8に、従来の電池および実施例2の電池の電圧の空気露点依存性（電流密度 0.7 A/cm^2 ）を示した。従来の電池に比べて、露点の低い場合の電池性能が大幅に改善されていることがわかった。これは電解質膜の膜厚が約 $5\text{ }\mu\text{m}$ とさらに薄くなったことによって空気極側の生成水の燃料極側への逆拡散が促進されたためと考えられた。

【0056】

実施例2では電解質膜部分を構成する補強芯材として延伸PTFE膜をそのまま用いたが、フッ酸または親水処理剤を用いて延伸PTFE膜の表面を親水化し、PFSIを含む溶液の保持および含浸を促進させることもできた。また、補強芯材としては、延伸PTFE膜の他、耐食性セラミックスの短繊維など電氣的に非導電性で電解質に対して化学的に安定で、PFSIを含む溶液を含浸する比表面積の大きい材料を用いることができる。

【0057】

実施例3および4

(56)

図9は、本発明を実施するための多層塗布装置の概略構成を示す図である。基材101は、ガイドロール102、サポートロール103および104ならびにガイドロール105を通して連続的に供給され、後工程に導かれる。必要に応じ、例えば乾燥工程および転写工程などに導かれる。基材101は、インクをその状態で保持するものであり、例えば紙、布、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）などの樹脂、または高分子電解質膜からなる。

【0058】

サポートロール103および104の間においては、塗布ヘッド106が基材101の表面に押しつけられ、この押圧力の程度により、基材101の塗布部分における張力が設定される。この張力の設定は、塗布ヘッド106の背後から例えばスクリューねじ110によって塗布ヘッド106と基材101との距離を調整することにより行うことができる。

【0059】

この塗布ヘッド106は、例えば2種のインクをそれぞれ供給する第1のノズル107および第2のノズル108を有する。なお、この実施例では2種のインクを用いる場合について説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、多層状に塗布するための複数のインクを、それらの種類の異同にかかわらず適用することができる。塗布ヘッド106は、フロントエッジ106A、センターエッジ106Bおよびバックエッジ106Cを有し、各エッジ間のスリット107および108に例えば触媒層インクおよび拡散層インクがそれぞれ供給される。

【0060】

一方、図10は、触媒層インクおよび拡散層インクなどの各インクごとに塗布ヘッドを設置した塗布装置を示す図である。基材201は、ガイドロール202、サポートロール203、204および205、ならびにガイドロール206を通して連続的に供給され、後工程に導かれる。必要に応じ、例えば乾燥工程および転写工程に導かれる。サポートロール203、204および205の間には、塗布ヘッド207および208が基材101の表面に押しつけられ、この押しつけ力の程度により、基材101の塗布部分における張力が設定される。各塗布ヘ

(57)

ッドのスリット（ノズル）209および210にそれぞれ触媒層インクおよび拡散層インクが供給される。

【0061】

上述した実施例3および4に係る塗布装置を用い、以下の条件によって、基材に多層塗布を施した結果、各層の境界面が良好な多層塗布を行うことができた。

正極用触媒層インク：ライオン（株）製の炭素微粉末であるケッチェンブラックEC上にPtを50重量%担持させた触媒、旭硝子（株）製のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーのエタノール溶液、および水10重量%からなる混合物。

【0062】

正極用拡散層インク：電気化学工業（株）製のデンカブラック（アセチレンブラック）およびダイキン工業（株）製のルブロンLDW-40（PTFEディスパーション、乾燥重量20重量%）からなる混合物。

負極用触媒層インク：ライオン（株）製の炭素微粉末であるケッチェンブラックEC上にPt触媒を40重量%およびRuを20重量%担持させた触媒、旭硝子（株）製のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーのエタノール溶液、および水10重量%からなる混合物。

【0063】

負極用拡散層インク：電気化学工業（株）製のデンカブラック（アセチレンブラック）およびダイキン工業（株）製のルブロンLDW-40（PTFEディスパーション、乾燥重量20重量%）からなる混合物。

【0064】

実施例5

図11は、本発明を実施するために用いる多層塗布装置の構成を示す図である。この多層塗布装置は、多層塗布が施される基材303をその裏面を支持しながらを搬送するバックアップロール302、バックアップロール302に対向して配置される塗布ヘッド301、および塗布ヘッド301に例えば5種類のインクをそれぞれ供給する注入口311～315から構成される。なお、この実施例では5種類のインクを用いる場合について説明するが、上述のように、本発明はこ

(58)

れに限定されるものではない。

【0065】

基材303は、実施例3および4で説明したものと同一であり、基材303の一端には、モーターなどの基材搬送機構が設けられており（図示せず）、この基材搬送機構の駆動により基材303は、図11中において矢印で示される方向に搬送される。なお、後述する塗布ヘッド301によって多層塗布が施された後、インクを保持した状態の基材303は、例えば乾燥工程および転写工程などに搬送される。

【0066】

バックアップロール302は、ベアリング（図示せず）などにより回転することができ、基材303の搬送にともなって矢印方向に回転するとともに、基材303の塗布面と塗布ヘッド301が具備する吐出口309との間隔を一定に保持するように基材303の裏面を支持する。

【0067】

塗布ヘッド301は、バックアップロール302と対向する面に設けられたスリット状の吐出口309の長手方向が基材303の進行方向に直交するように配置されており、内部注入口307から一列に並べて注入された5種類のインクを吐出口309から多層状に吐出して、基材301に多層状に塗布する。

【0068】

この実施例に係る塗布ヘッド301の構造について説明する。この塗布ヘッド301は、基材303の進行方向に対して上流側に位置する上流側ダイ304、基材303の進行方向に対して下流側に位置する下流側ダイ305、およびこれらのダイを連結する連結部材306から構成されている。

【0069】

連結部材306には、後述する各インク注入口311～315にそれぞれ連通する5本の供給管を一列に配列して連結するための連結部306aが形成されている。この連結部306aは、5本の供給管を連結および接続するために、5つの孔が一列に並べて形成されてる。

【0070】

(59)

内部注入口307は、吐出口309とほぼ同じ面積を持つが、5種類のインクが注入されやすいように、少し幅広の長方形形状である。さらに、内部注入口307から吐出口309までを連通する空間に流路308が形成されている。この流路308の構造を概念的に示した図を図12に示す。

【0071】

図12に示すように、内部注入口307は、その長手方向がスリット状の吐出口309の長手方向と実質的に直交するように、吐出口309からほぼ直角に振じられた状態で配置される。そして、内部注入口307の短辺は吐出口309の長辺につながり、内部注入口307の長辺が吐出口309の短辺につながるように、流路308が形成されている。さらに、流路308は、いずれの流路の断面積もほぼ同じになるように形成されている。つまり、内部注入口307の形状は、その断面積を変化させることなく、縦横比を変化させながら、吐出口309の形状にまで連続的に変化して続いている。

【0072】

このように構成された塗布ヘッド301は、スリット状の吐出口309の長手方向が基材303の進行方向に直交するとともに、バックアップロール302に対向するように配置される。

【0073】

第1～第5注入口311～315は、それぞれ異なる種類のインクを塗布ヘッド301に供給する。例えば、第1注入口311から供給するインクAは正極用拡散層インクであり、第2注入口312から供給するインクBは正極用触媒層インクである。また、第3注入口313から供給するインクCは電解質インクであり、第4注入口314から供給するインクDは負極用触媒層インクである。さらに、第5注入口315から供給されるインクEは負極用拡散層インクである。このようにして、各インク用注入口311～315は、目的に応じた機能性を備えた膜電極接合体を製造するために必要なインクを基材301に供給する。

【0074】

各インク用注入口311～315から供給されるインクA～Eを塗布ヘッド301に送液するための供給管は、塗布ヘッド301の連結部材306の供給管用

(60)

の連結部306aに連通および接続される。

【0075】

以下、塗布ヘッド301を備えた多層塗布装置の一連の動作を説明する。各インク用の注入口311～315は、例えばエアによって内部注入口307に続く供給管にインクA～Eを供給する。これらの供給管から送られてきたインクA～Eは、塗布ヘッド301の連結部材306に供給される。連結部材306の連結部306aにおいては、供給管が一行に並んでいるため、この連結部306aから内部注入口307に注入されるインクA～Eは、内部注入口307の長辺方向に並んだ状態で注入される(図12)。さらに供給されてくるインクA～Eの供給圧力によって、インクA～Eは、流路308内を流れて吐出口309から吐出される。このとき、インクA～Eは、内部注入口307に注入される際に並べられた順番、すなわちスリット状の吐出口309の長手方向に平行における多層構造を保持し、その断面形状を流路308の断面形状に合わせて変化させて、吐出口309にまで到達する。このとき流路308内を流れるインクA～Eの層構造の様子を図12に示す。

【0076】

図12に示すように、内部注入口307におけるインクA～Eの断面320では、内部注入口307の長辺方向に一行に並んでいる。内部注入口307から吐出口309側に進んだ位置の断面321は、インクA～Eの層構造が保持されたまま、その流路308の流路断面形状に合わせて変化している。このとき、各インクA～Eからなる層の断面形状が、各々同じような比率で変化している。断面322では、各インクA～Eからなる層の断面形状が長方形状になり始めている。さらに吐出口309に近い部分の断面323においては、インクA～Eからなる層の断面形状が、断面322を90°回転させたような形状になっている。断面324では、インクA～Eの各層が薄く積み重なった状態になっている。吐出口309の断面325は、インクA～Eの各層は、基材303上に形成される各層の厚みに対応した厚みを有しつつ積層された状態になっている。

【0077】

吐出口309は、上述した断面325の状態となった多層状のインクA～Eを

(61)

、図12の矢印の方向、すなわち前記スリット状の吐出口309の長手方向に直交する方向に進行する基材303に向けて吐出する。これによって、基材303には、インクA～Eが多層状に所定の厚みを持って積み重ねられ、多層塗布が施される。

【0078】

このとき製造されるMEAの概略断面図を図13に示す。図13に示すように、得られるMEAにおいては、基材303上にインクA、B、C、DおよびEからなる層が順に積み重なっている。

【0079】

上述した塗布ヘッド301の内部注入口307に希望する数種のインクを注入することで、吐出口309から吐出させる層の数を任意に設定することができる。そのため、多層塗布における層の数および厚みなどを、適宜効率良く、かつ容易に変更することができる。また、単一の吐出口309から多層状に複数種のインクを吐出しているため、吐出口の数に限定されることなく、層の数を増やすこともできる。

【0080】

なお、本発明は、上述した実施例で説明したインクA～Eの組み合わせに限定されるものではなく、また、5種のインクに限定するものではない。例えば、粘度の異なる同種類のインク複数個を多層状に吐出することもできる。

また、この実施例の塗布ヘッド301は、インクA～Eからなる各層の厚みがほぼ同じになるように設定したが、例えば、内部注入口307に注入する各インクA～Eの各々の断面積を変えることで、塗布の厚みを変更することもできる。

【0081】

また、内部注入口307または吐出口309の形状および大きさなどは、この実施例で説明したものに限定されるものではない。例えば、内部注入口と吐出口との開口面積を同じにし、かつ、その流路におけるいずれの位置における断面積も一定であるようにすれば、その内部吐出口および注入口の形状および大きさは任意に設定することができる。

【0082】

(62)

上述した塗布装置を用い、以下の条件によって、基材に多層塗布を施した結果、各層の境界面が良好な多層塗布を行うことができた。

インクA：電気化学工業（株）製のデンカブラック（アセチレンブラック）およびダイキン工業（株）製のルブロンLDW-40（PTFEディスパーション、乾燥重量20重量%）からなる拡散層インク。

【0083】

インクB：ライオン（株）製の炭素微粉末であるケッチェンブラックEC上にPtを50重量%担持させた触媒、旭硝子（株）製のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーのエタノール溶液および水10重量%からなる触媒層インク。

インクC：米国アルドリッチ社製の5重量%Nafion溶液を濃縮して得られた15重量%電解質インク。

【0084】

インクD：ライオン（株）製の炭素微粉末であるケッチェンブラックEC上にPtを40重量%、Ruを20重量%担持させた触媒、旭硝子（株）製のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーのエタノール溶液および水10重量%からなる触媒層インク。

【0085】

インクE：電気化学工業（株）製のデンカブラック（アセチレンブラック）、ダイキン工業（株）製のルブロンLDW-40（PTFEディスパーション、乾燥重量20重量%）からなる拡散層インク。

基材：ポリプロピレン（PP）からなる厚み50 μ mの基材。

基材搬送速度：1m/分。

【0086】

以上の実施例3および4に基づいて米国デュポン社製のNafion112膜の片面に正極用触媒層および正極用拡散層を設け、もう一方の面に負極用触媒層および負極用拡散層を設け、MEAを作製し、このMEAを用いて常法により単電池aを作製した。

【0087】

(63)

また、実施例3および4ならびに実施例5の塗布ヘッドを3種類の塗料を吐出できる構成にし、上記実施例3および4と同じ組成の拡散層、触媒層および米国アルドリッチ社製の5重量%Na f i o n 溶液の15重量%濃縮インクを用いた電解質層からなる複合体を2個作製した。

【0088】

その後、電解質層同士を重ね合わせるように2個の複合体を接合してMEAを作製し、このMEAを用いて単電池bを作製した。さらに、実施例5の塗布ヘッドをもちいて、5層同時に作製したMEAを用いて単電池cを作製した。

【0089】

比較例

比較のために、実施例3～5と同様の組成のインクを用いて、PPからなる基材上に拡散層インクを塗布、乾燥することにより拡散層を作成した。また、別のPPからなる基材に触媒層インクを塗布、乾燥することにより触媒層を作成した。触媒層を米国デュポン社製のNa f i o n 112膜の両面に転写した後、その両側の触媒層の上にそれぞれ正極用および負極用の拡散層を転写して、比較用のMEAを作製した。ついで、このMEAを用いて常法により単電池xを作製した。

【0090】

上記実施例3～5および比較例の単電池a、b、cおよびxの燃料極に純水素ガスを、空気極に空気をそれぞれ供給し、電池温度を75℃、燃料ガス利用率(U_f)を70%、空気利用率(U_o)を40%とした。燃料ガスを65℃の温水に通して加湿し、空気は60℃の温水に通して加湿した。そうして、前記単電池を水素—空気燃料電池として用いて放電試験を行った。

【0091】

図14に、単電池a、b、cおよびxの放電特性を示した。電流密度300mA/cm²における単電池電圧で示すと、単電池a、b、cおよびxの電圧は、それぞれ、723mV、752mV、781mVおよび610mVであった。

【0092】

産業上の利用の可能性

(64)

本発明により、電解質膜をPETなど基材上にPFSAを含む液体のキャストイングによって形成し、引き続いて触媒層のキャストイングを行うなど、機械的強度が十分な基材の上でMEAの製造を行い、それぞれを構成する膜を非常に薄くすることができる。本発明により、触媒層と電解質膜との接合性に加えて、使用する電解質の量を抑制することが可能となり、低コスト化が実現できる。

【0093】

また、本発明によれば、高分子電解質膜の製造プロセスを簡略化することができ、製造コストが低減できる。また、高分子電解質膜と触媒層および拡散層の接合界面が増大させることができ、触媒層と膜の界面におけるプロトン抵抗が低減し、触媒層と拡散層における内部電子抵抗が低減する。さらに、ガス拡散能が向上することによって、従来の電池に比べて高い放電特性を示す。

【0094】

また、一列に注入した2種以上のインクを、吐出口から多層に積み重なった状態で吐出することで、基材に多層塗布を行うことができる。したがって、希望する多層塗布を行うために必要な数のインクを注入口に一列に注入するだけで、従来のようにインクの数限定されることなく、効率良く多層塗布を行うことができる。

【0095】

なお、燃料としては、水素の他、燃料を改質して得られる水素、または炭酸ガス、窒素および一酸化炭素などの不純物を含む燃料を用いることもできる。例えばメタノール、エタノールもしくはジメチルエーテルなどの液体燃料またはこれらの混合物を用いても同様の結果が得られる。また、液体燃料は液体状態で供給しても、あらかじめ蒸発させ、蒸気として供給してもよい。

【0096】

さらに、本発明は、上記実施例の拡散層および電解質膜の構成に限定されるものではない。例えば、高分子電解質として、フッ素系高分子または炭化水素系高分子を重合させて得られるもの、またはこれらの混合物を用いることもできよう。

さらに、本発明により得られるMEAを用いて、酸素、オゾンまたは水素など

(65)

のガス発生機、ガス精製機、酸素センサおよびアルコールセンサなどの各種ガスセンサへの応用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

高分子電解質型燃料電池を構成する電解質膜電極接合体（MEA）の概略断面図である。

【図 2】

図 1 に示す MEA 15 を用いた単電池の概略断面図である。

【図 3】

セパレータ板の表面の構造を概略的に示す平面図である。

【図 4】

セパレータ板の裏面の構造を概略的に示す平面図である。

【図 5】

燃料電池スタックの概略斜視図である。

【図 6】

実施例 1 において MEA を作製する方法を説明するための図である。

【図 7】

従来の燃料電池の I-V 特性を示す図である。

【図 8】

従来の燃料電池および実施例 2 の燃料電池の電圧の空気露点依存性を示す図である。

【図 9】

本発明を実施するための多層塗布装置の概略構成を示す図である。

【図 10】

触媒層インクおよび拡散層インクなどの各インクごとに塗布ヘッドを設置した塗布装置を示す図である。

【図 11】

本発明を実施するための別の多層塗布装置の概略構成を示す図である。

【図 12】

(66)

図 1 1 に示す多層塗布装置における流路 3 0 8 の構造を概念的に示した図である。

【図 1 3】

図 1 1 に示す多層塗布装置を用いて得られる M E A の概略断面図である。

【図 1 4】

実施例 3 ～ 5 および比較例の燃料電池の放電特性を示す図である。

(67)

【国際調査報告】

国際調査報告		国際出版番号 PCT/JPO1/05865	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. H01M8/02, H01M8/10, H01M4/88			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. H01M8/02, H01M8/10, H01M4/88			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996 日本国公開実用新案公報 1971-2001 日本国登録実用新案公報 1994-2001 日本国実用新案登録公報 1996-2001			
国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
WPI/L			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 11-224677 A (株式会社デンソー) 17. 8月. 1999 (17. 08. 99), 【特許請求の範囲】, 【002 3】-【0026】, 【0043】-【0057】, 【0091】 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 7	
Y		3-5, 8, 9	
Y	JP 11-40175 A (日本硝子株式会社) 12. 2月. 1 999 (12. 02. 99), 【特許請求の範囲】, 【0053】 -【0056】, 【0071】, 【図1】 (ファミリーなし)	3-5	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「B」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑念を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日	
17. 09. 01		25.09.01	
国際調査機関の名称及びあて先		特許庁審査官 (権限のある職員)	
日本国特許庁 (ISA/IP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		原 貴一 (印) 電話番号 03-3581-1101 内線 6725	

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

(68)

国際調査報告

国際出版番号 PCT/JPO1/05865

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 61-193374 A (松下電器産業株式会社) 27. 8 月. 1986 (27. 08. 86), 特許請求の範囲, 第2頁右 下欄第7行-第18行, 第1図 (ファミリーなし)	3-5
Y	JP 11-71692 A (富士電機株式会社) 16. 3月. 1 999 (16. 03. 99), [特許請求の範囲], [001 1], [0027]-[0031], [0038], [図3] (フ ァミリーなし)	8, 9

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

(69)

国際調査報告	国際出願番号 PCT/JPO1/06865
<p>第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)</p> <p>法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。</p>	
<p>1. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、</p>	
<p>2. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、</p>	
<p>3. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。</p>	
<p>第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)</p> <p>次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。</p> <p>請求の範囲1-7に記載されている発明は、(1) 水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の溶液を有する電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程、(2) 触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程、ならびに(3) 前記触媒層上に拡散層を形成する工程を含み、少なくとも前記工程(1)および前記工程(2)を連続して、または同時に行う電解質膜電極接合体の製造方法を特別な技術的特徴とする。</p> <p>請求の範囲8-9に記載されている発明は、(a) 電解質層を構成する基材上に水素イオン伝導性高分子電解質を含む触媒層を形成する工程、および(b) 工程(a)で得た電解質膜と触媒層との接合体に、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の溶液を含浸させる工程を含む電解質膜電極接合体の製造方法を特別な技術的特徴とする。</p>	
<p>1. <input checked="" type="checkbox"/> 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。</p>	
<p>2. <input type="checkbox"/> 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。</p>	
<p>3. <input type="checkbox"/> 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。</p>	
<p>4. <input type="checkbox"/> 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。</p>	
<p>追加調査手数料の異議申立てに関する注意</p> <p><input type="checkbox"/> 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。</p>	

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続き (1)) (1998年7月)

(70)

フロントページの続き

- (72)発明者 羽藤 一仁
大阪府大阪市城東区新喜多 1-2-7-
2610
- (72)発明者 保坂 正人
大阪府大阪市北区天満 1-19-15-901
- (72)発明者 神原 輝壽
大阪府豊中市宮山町 2-19-6

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 184 条の 10 第 1 項 (実用新案法第 48 条の 13 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.